

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

ETUDE SPECTROMETRIQUE DU ROLE DE LA LIAISON HYDROGENE
DANS LA POLYMERISATION ET LA COMPLEXATION DES SILANOLS

par

Jacques ROUVIERE

Soutenue le 25 Avril 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	M.	J. SALVINIEN	Président
	Mlle	M.L. JOSIEN	} Assesseurs
	M.	R. GAUFRÈS	
	M.	P. PINEAU	
	M.	V. TABACIK	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548307_0007

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

ETUDE SPECTROMETRIQUE DU ROLE DE LA LIAISON HYDROGENE
DANS LA POLYMERISATION ET LA COMPLEXATION DES SILANOLS

par

Jacques ROUVIERE

Soutenue le 25 Avril 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	M.	J. SALVINIEN	Président
	Mlle	M.L. JOSIEN	
	M.	R. GAUFRÈS	
	M.	P. PINEAU	
	M.	V. TABACIK	Assesseurs

UNIVERSITEIT DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

1822

PROFESSEUR DE MATHÉMATIQUES
M. DE LAUNAY

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA LUMIÈRE
DANS LA MÉTAMORPHOSE ET LA COMBUSTION DES SOLIDES



UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

Liste des Professeurs

Année 1969-1970

Doyen P. DUMONTET

Assesseurs Ch. SAUVAGE - M. MAURIN

Doyen honoraire P. MATHIAS

Professeurs honoraires

R. JACQUES

M. CASTERAS

E. CARRIERE

E. TURRIERE

J. SOULAS

G. DENISOT

J. GRANIER

Ch. BOUHET

Secrétaire Général E. SIAU

Professeurs Titulaires

M. MOUSSERON	Chimie Organique
J.P. ROIG	Physique
P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Melle O. TUZET	Zoologie
G. COUCHET	Mécanique Supérieure
J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Melle A.M. VERGNOUX	Physique
J. AVIAS	Géologie
P. VIELES	Chimie
J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
E. KAHANE	Chimie Biologique
J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
B. CHARLES	Mathématiques Pures
J. MOTTE	Biologie Végétale
R. JOUTY	Physique
P. DUMONTET	Physique
R. LEGENDRE	Zoologie
I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
A. CASADEVALL	Chimie Organique
B. PISTOULET	Physique
Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
J. ROBIN	Physique
A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux
R. LAFONT	Physique

	R. JACQUIER	Chimie
	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
	P. CAILLON	Physique
	J. ROUZAUD	Chimie
	Ch. SAUVAGE	Botanique
	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie Animale
	L. CECCHI	Physique
	H. ANDRILLAT	Astronomie
	M. SAVELLI	Physique
	M. MATTAUER	Géologie
	L. EUZET	Zoologie
	C. DELOUPY	Physique
	L. GRAMBAST	Botanique
	A. BONNET	Botanique
	G. LAMATY	Chimie
	R. MARTY	Psychophysiologie

Professeurs sans chaire

Mme	M.L. DE POUQUES	Botanique (C.S.U. P.)
	P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
	G. TOURNE	Chimie
	J. REMY	Géologie
	P. DEMANGEON	Géologie
Mme	S. ROBIN	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
	E. GROUBERT	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique
	F. PROUST	Géologie
Mlle	A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
	A. BASSOMPIERRE	Physique
	M. MAURIN	Chimie
	N. ROBY	Mathématiques
Mme	N. PARIS	Physiologie Végétale
	J. PARIS	Zoologie

R. GAUFRES
J. SOULIER
G. BOUGNOT
R. LENEL

Chimie
Chimie (C.S.U. P.)
Physique
Biologie Animale

Professeurs Associés

E. AKUTOWICZ
A. MICALI
C. VAGO
K. KOHLER

Mathématiques
Mathématiques
Biologie Animale
Biochimie

Maîtres de Conférences

P. MOLINO
Y. GUITTON
G. BOMBRE
C. PUISSEGUR
P. VIALLET
J.M. MORETTI
L. THALER
J. LEGRAND
M. ROUZEYRE
P. SABATIER
Ch. CASTAING
J.D. BAYLE
Mme M. HAKIM
R. HAKIM
M. BAUSSET
G. LOUPIAS
G. MASCHERPA
C. GOUT
R. JONARD
F. LAPSCHER
C. COMBES
B. BRUN
M. DENIZOT
L. KAISER
L. GIRAL

Mathématiques
Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
Physique (C.S.U. P.)
Biologie Animale (C.S.U. P.)
Chimie (C.S.U. P.)
Chimie
Géologie
Physiologie Animale
Physique
Mathématiques
Mathématiques
Physiologie Animale
Mathématiques
Mathématiques (C.S.U. P.)
Mathématiques
Chimie
Physique
Botanique
Physique
Zoologie (C.S.U. P.)
Chimie Physique
Biologie Végétale
Physique (C.S.U. P.)
Chimie

Maître de Conférences associés

Y. CORMARY

Géologie

Chargés d'enseignement

M. LEFRANC

Mathématiques

R. MARTY

Mathématiques

INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE

Maîtres de Conférences

M. CANO

Physique

M. FILLARD

Physique

M. GARCIA

Métallurgie - Génie Mécanique

J.P. TRILLES

Biologie

G. BORDURE

Physique

L. LASSABATERE

Electricité - Electronique

G. LECOY

Génie Electrique

Chargé d'enseignement

M. ESCOUFIER

Mathématiques

A mes Maîtres

MM. les Professeurs : J. SALVINIEN
R. GAUFRES

en hommage de profonde gratitude.

A la mémoire de ma mère

A ma femme,

A mes enfants

A tous les miens.

Mademoiselle le professeur M.L. JOSIEN me fait le grand honneur de venir juger ce travail. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je ne dissocierais pas dans mes remerciements Messieurs les professeurs J. SALVINIEN et R. GAUFRES ; le premier nommé m'a accueilli dans son laboratoire et a su m'insuffler une force créatrice nouvelle pour mener à bien cette étude ; le second a guidé mes premiers pas dans la recherche et n'a cessé depuis de me prodiguer des conseils éclairés.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le professeur P. PINEAU et à Mademoiselle M.T. FOREL, maître de recherches au C.N.R.S., pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée au cours des deux entretiens à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Monsieur V. TABACIK, chargé de recherche au C.N.R.S., a suivi avec intérêt l'élaboration de la première partie de ce travail, et me fait l'honneur d'examiner cet ouvrage : je lui en suis doublement reconnaissant.

Je remercie Monsieur B. BRUN, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier, pour sa bienveillante attention et son amical soutien.

L'esprit de collaboration et de camaraderie qui a toujours régné au sein du petit groupe de Spectroscopie Infra-rouge a facilité la réalisation de ce travail et il m'est un devoir agréable de remercier Monsieur et Madame LINDHEIMER et plus particulièrement Mademoiselle M. MERCIER qui n'ont pas ménagé leurs efforts pour me rendre la tâche plus aisée.

J'exprime ma gratitude à tous les membres du personnel du laboratoire de Chimie Physique qui, à divers titres, ont participé à la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur et Madame J.L. BRIBES et Monsieur S. SPORTOUCH du laboratoire de Spectroscopie Moléculaire pour leur collaboration et l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée.

Monsieur G. FLEURY, chef de travaux à la Faculté de Pharmacie, a eu l'amabilité de me prêter son programme de calcul des fréquences à priori, je le prie de croire à mon amicale reconnaissance.

S O M M A I R E

I N T R O D U C T I O N

p. 1

P R E M I E R E P A R T I E

ETUDE SPECTRALE DU TRIMETHYLSILANOL

CHAPITRE I - GEOMETRIE DE LA LIAISON Si-OH

p. 5

Introduction

Calculs théoriques de la séparation des branches P et R

Résultats expérimentaux et interprétation

CHAPITRE II - DENOMBREMENT ET SYMETRIE DES MODES NORMAUX

p. 11

Choix des coordonnées internes

Classification des modes normaux

CHAPITRE III - ATTRIBUTION DES BANDES AUX VIBRATIONS FONDAMENTALES p. 17

Calcul des fréquences à priori

a) travaux antérieurs

b) méthodes de calcul des fréquences à priori

Attribution spectrale

CHAPITRE IV - INFLUENCE DES LIAISONS HYDROGENE SUR LE SPECTRE
D'ABSORPTION DU $(CH_3)_3SiOH$ ET STRUCTURES DES
ESPECES LIEES

p. 35

Modification de la vibration de valence ν_{OH}

- a) Influence de la concentration
- b) Influence de la température
- c) Influence du solvant et de la pression

Structures des espèces liées

Modification de la vibration de déformation δ_{OH}

Hypothèses d'attribution de la raie à 145 cm^{-1}

CONCLUSION -

p. 45

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE DE L'AUTOASSOCIATION DE SILANOLS TERTIAIRES EN SOLUTION
DILUEE DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE PAR SPECTROMETRIE
INFRA-ROUGE ET RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

CHAPITRE I - RAPPELS SUR LA SIGNIFICATION DES GRANDEURS THERMODY-
NAMQUES

p. 49

Etude thermodynamique des solutions

Grandeurs thermodynamiques de l'équilibre $A+D \rightleftharpoons C$

CHAPITRE II - ETUDE DE L'AUTOASSOCIATION DES SILANOLS PAR SPECTRO-
METRIE INFRA-ROUGE.

p. 55

*Méthode de calcul des constantes de dimérisation -
Pourcentage d'autoassociation.*

- a) Méthode de LIDDEL et BECKER
- b) Notre méthode de calcul
- c) Calcul théorique du pourcentage d'autoassociation

Résultats expérimentaux

- a) Autoassociation du triéthylsilanol
- b) Pourcentage d'autoassociation des trois silanols
étudiés

Interprétation des résultats

CHAPITRE III - ETUDE DE L'AUTOASSOCIATION DES SILANOLS PAR RESONANCE
MAGNETIQUE NUCLEAIRE

p. 89

Généralités

*Calcul théorique du déplacement chimique du proton dans
les autoassociations*

Résultats expérimentaux

Interprétation des résultats

CONCLUSION -

p. 109

T R O I S I E M E P A R T I E

ETUDE DE LA COMPLEXATION DES SILANOLS PAR TROIS
METHODES SPECTRALES

CHAPITRE I - ETUDE DES EQUILIBRES SILANOLS + ACCEPTEURS $\rightleftharpoons$ COMPLEXES
EN SOLUTION DILUEE DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE
PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

p. 113

*Modifications spectrales observées dans la région de
valence ν_{OH} par la mise en présence d'un donneur et
d'un accepteur de protons.*

- a) Influence de la concentration en accepteur
- b) Influence de la température
- c) Influence des solvants
- d) Formules empiriques d'évaluation de l'enthalpie
d'association

Méthode de calcul des constantes de complexation

- a) Formules approchées
 - . Calcul de K à partir de l'absorbance de
la bande libre
 - . Calcul de K à partir de l'absorbance de
la bande liée
- b) Formules générales

Résultats expérimentaux

- a) Détermination des K_x des triméthylsilanol et carbinol avec divers accepteurs
 - . Conditions expérimentales
 - . Triméthylsilanol et tertibutanol jouent le rôle de donneurs de protons
 - . Triméthylsilanol et tertibutanol jouent le rôle d'accepteurs de protons
- b) Détermination des grandeurs thermodynamiques des complexes silanols-accepteurs pyridiniques et cétoniques

Interprétation des résultats

- a) Les silanols sont plus "acides" et moins "basiques" que leurs homologues carbinols
- b) Grandeurs thermodynamiques ΔH° , ΔG° , ΔS° des complexes formés entre des accepteurs pyridiniques et cétoniques et les trois silanols étudiés

CHAPITRE II - ETUDE DES EQUILIBRES SILANOLS + ACCEPTEURS $\rightleftharpoons$ COMPLEXES EN SOLUTION DILUEE DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

P. 141

Modifications spectrales des silanols en présence d'un accepteur

Méthode de calcul des constantes de complexation

- a) Méthode graphique de NAKANO et HIGUCHI
- b) Notre méthode

Résultats expérimentaux

Interprétation des résultats

CHAPITRE III - ETUDE DES COMPLEXES DONNEURS-PYRIDINE EN SOLUTION BINAIRE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

p. 159

Mise en évidence du phénomène

Technique de calcul des constantes apparentes des complexes pyridine-donneurs

Résultats expérimentaux

Interprétation des résultats

CONCLUSION -

p. 169

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

p. 171

APPENDICE I -

PREPARATION ET PURIFICATION DES PRODUITS UTILISES

p. 175

APPENDICE II -

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES OPERATOIRES

p. 181

APPENDICE III -

TABLEAUX ET FIGURES COMPLEMENTAIRES

p. 187

APPENDICE IV -

CALCULS D'ERREURS

p. 208

B I B L I O G R A P H I E

I N T R O D U C T I O N

Lors du symposium international de Ljubljana en 1957 sur la liaison hydrogène, le Professeur BERNAL⁽⁶⁴⁾ a fait remarquer que, depuis la parution de son travail en collaboration avec FOWLER⁽¹³⁾ sur la théorie de la liaison hydrogène dans l'eau il y a un quart de siècle, la notion de délocalisation d'électrons, c'est à dire de la liaison donneur-accepteur, est l'une des idées nouvelles les plus importantes dans ce domaine. Cette hypothèse a constitué un progrès fondamental au cours des vingt dernières années dans la théorie de la liaison hydrogène. C'est ainsi que l'idée de délocalisation permet de comprendre pourquoi l'acétonitrile et le nitrométhane dont les moments dipolaires respectifs sont 3,54 et 3,94 debyes, forment avec le phénol des complexes moins forts que le dioxane par exemple qui possède un moment dipolaire très faible⁽²¹⁾ (environ 0,3 D).

SOKOLOV⁽¹³⁷⁾ a publié, il y a une vingtaine d'années, les premiers travaux où le modèle donneur-accepteur de la liaison hydrogène est proposé et discuté. Depuis, de nombreux ouvrages ont été publiés sur les complexes du type eau-accepteur ou alcool-accepteur, par spectrométrie infrarouge^(77, 124, 126), par résonance magnétique nucléaire^(15, 103, 104, 143) par des mesures cryoscopiques^(35, 112) ou plus récemment par des mesures des coefficients de self diffusion^(17, 18, 98, 121).

La chimie du silicium a connu un essor ces dernières années. Toutefois, les travaux relatifs à l'étude des complexes moléculaires entre des silanols et divers accepteurs en solution diluée dans un solvant inerte sont relativement peu nombreux. La plupart des travaux spectroscopique

consistent à mesurer l'écart $\Delta\nu$ entre les bandes ν_{OH} libres et liées de ces silanols : c'est ainsi que J. CHOPNOWSKI et S. CHRZCSONOWIEZ⁽²⁷⁾ ont étudié l'effet de substituants sur l'acidité des silanediols et WEST et BANEY⁽¹⁴⁸⁾ ont comparé l'acidité et la basicité des silanols par rapport à celles des alcools. Les silanols apparaissent beaucoup plus acides que les alcools correspondants : d'ailleurs le spectre de résonance magnétique nucléaire du triméthyl-silanol ($Me_3Si\ OH$) montre que, l'hydrogène de l'hydroxyle est plus protonique que celui du triméthylcarbinol ($Me_3\ COH$)⁽²⁾; enfin la cryométrie⁽⁹⁾ et la spectrométrie infra-rouge^(117, 120, 149) montrent que les silanols sont plus associés que les alcools tertiaires correspondants.

A notre connaissance, les études quantitatives des constantes d'équilibre, d'autoassociation de silanols tertiaires en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, ou de complexes de ces mêmes silanols avec divers accepteurs classiques, sont inexistantes. Il nous a paru intéressant d'entreprendre cette étude.

Dans la première partie de ce travail, les attributions et un calcul des fréquences à priori des vibrations fondamentales du triméthylsilanol seront effectués. En effet, il nous a paru souhaitable de connaître l'attribution des bandes d'absorption du silanol afin de faciliter l'interprétation des modifications du spectre d'absorption apportées par l'autoassociation et la complexation avec divers accepteurs.

L'étude des autoassociations des triméthyl, triethyl et triphénylsilanols par spectrométrie et par résonance magnétique nucléaire, sera le thème de la deuxième partie.

Les grandeurs thermodynamiques ΔG , ΔH et ΔS et les constantes d'équilibre des complexes silanol-accepteurs seront déterminées dans une troisième partie, en utilisant trois techniques : les spectrométries infra-rouge et Raman et la résonance magnétique nucléaire.

P R E M I E R E P A R T I E

- E T U D E S P E C T R A L E D U T R I M E T H Y L S I L A N O L -

C H A P I T R E I

GEOMETRIE DE LA LIAISON Si-O-H

I - INTRODUCTION -

Dans tous les alcools carbonés, l'angle C.OH est de l'ordre de 110° ; par exemple pour le méthanol, l'angle C.OH est égal à $105^\circ 56'$ ^(75,100), alors que pour le tertiobutanol MIZUSHIMA et ses collaborateurs ⁽⁴²⁾ lui attribuent un angle légèrement supérieur, à cause de l'encombrement stérique des tertiobutyles.

Nous avons été amenés à étudier la valeur de l'angle SiOH dans le triméthylsilanol, en effet l'angle SiOSi dans les éthers siliciés paraît beaucoup plus important que dans leurs homologues carbonés ^(81, 79). ALMENNINGEN et ses collaborateurs ⁽³⁾ évaluent cet angle à 144° , 1 pour $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ et KRIEGSMANN ⁽⁸⁵⁾ à 150° pour l'hexaméthylidisiloxane. BURGER et ses collaborateurs ⁽²³⁾ étudient les modifications spectrales des disiloxanes selon la valeur de l'angle SiElSi avec El = O, S, Se, Te.

Notre méthode consiste à calculer théoriquement les séparations des branches P et R, $\Delta\nu_{(\text{PR})}$ des enveloppes de vibration-rotation des vibrations de valence ν_{OH} et ν_{OD} des molécules $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ et $(\text{CH}_3)_3\text{SiOD}$, en donnant à priori plusieurs valeurs de l'angle SiOH.

Nous confronterons les valeurs théoriques et expérimentales des écarts $\Delta\nu_{\text{PR}}$.

II - CALCULS THEORIQUES DES $\Delta\nu_{PR}$ -

Les trois moments d'inertie I_A , I_B et I_C de la molécule de triméthylsilanol sont calculés avec le programme "INERTIE" de FLEURY et TABACIK⁽⁴⁷⁾, un calcul antérieur en collaboration avec BRIBES en utilisant un programme adapté de SCHACHTSCHNEIDER nous avait donné des résultats analogues^(*).

Dans les calculs nous utilisons les valeurs numériques des masses atomiques, distances interatomiques et valeurs angulaires, résumées sur le tableau I₁.

T A B L E A U - I ₁ -	
PARAMETRES	MOLECULAIRES
$M_{Si} = 28,08600$	$r_{OH} = r_{OD} = 0,96$
$M_O = 15,99900$	$r_{SiO} = 1,63$
$M_C = 12,011150$	$r_{SiC} = 1,87$
$M_D = 2,014102$	$r_{CH} = 1,093$
$M_H = 1,007899$	
angle SiOH	a) 180°
	b) 160°
	c) 110°
tous les autres angles tétraédriques	
Les distances interatomiques sont en Å	

Nous avons utilisé les méthodes classiques⁽⁸⁾, (55) et récentes⁽¹²⁸⁾ de calcul de la séparation des branches P et R des bandes d'absorption.

(*) Nous remercions Melle M.T. FOREL, Maître de Recherches au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour avoir mis gracieusement à notre disposition un programme de calcul des moments d'inertie élaboré par SCHACHTSCHNEIDER.

Les valeurs des moments d'inertie de la molécule de triméthylsilanol varient avec l'angle SiOH ; le tableau I₂ montre que la molécule a une forme toupie symétrique ou non symétrique allongée ou aplatie selon la valeur de cet angle.

TABLEAU - I₂ -

Valeurs théoriques calculées des moments d'inertie et des écarts $\Delta\nu_{PR}$ pour les molécules de triméthylsilanol et de triméthylsilanol deutéré selon la valeur de l'angle SiOH.

Valeur de l'angle SiOH	(CH ₃) ₃ SiOH	(CH ₃) ₃ SiOD
180°	$I_A = I_B = 251,196$ $I_C = 261,522$ Toupie symétrique aplatie $\Delta\nu_{(//)} = 19,968$ $\Delta\nu_{(\perp)} = 19,575$	$I_A = 261,522$ $I_B = I_C = 262,346$ a) toupie sphérique $\Delta\nu = 19,46$ b) toupie symétrique allongée $\Delta\nu_{(//)} = 19,457$ $\Delta\nu_{(\perp)} = 19,488$
160°	$I_A = 250,524$ $I_B = 250,876$ $I_C = 261,875$ Toupie symétrique aplatie $\Delta\nu_{(//)} = 20,00$ $\Delta\nu_{(\perp)} = 19,577$	$I_A = 258,848$ $I_B = 261,715$ $I_C = 264,388$ $\kappa = -0,0442$ $\rho = 0,0211$ Toupie non symétrique allongée $\Delta\nu_{(A//)} = 19,01$ $\Delta\nu_{(B\perp)} = 19,02$ $\Delta\nu_{(C\perp)} = 19,35$
110°	$I_A = 245,849$ $I_B = 247,715$ $I_C = 263,389$ $K = 0,773$ $\rho = 0,0671$ Toupie non symétrique aplatie $\Delta\nu_{(A\perp)} = 19,395$ $\Delta\nu_{(B\perp)} = 19,545$ $\Delta\nu_{(C//)} = 20,19$	$I_A = 255,305$ $I_B = 255,462$ $I_C = 266,680$ $K = 0,387$ $\rho = 0,0626$ Toupie non symétrique aplatie $\Delta\nu_{(A\perp)} = 17,90$ $\Delta\nu_{(B\perp)} = 18,267$ $\Delta\nu_{(C//)} = 18,472$

Le tableau I₃ est un résumé des données fournies par SETH-PAUL⁽¹²⁸⁾ ; il nous permet de calculer les distances Δv_{PR} qui sont résumées sur le tableau I₂.

T A B L E A U - I₃ -

FORMULES THEORIQUES⁽¹²⁸⁾ PERMETTANT LE CALCUL DES Δv_{PR}

TOUPIES SYMETRIQUES OU ASYMETRIQUES

$$\Delta v_{(PR)} = \tilde{x} \frac{1}{3} \sqrt{\tilde{B} T} \quad (\text{en cm}^{-1})$$

Cas de la toupie allongée

$$(-1 \leq \kappa < 0)$$

$$\text{Si } \rho \leq 1/3$$

$$\tilde{B} = \frac{B+C}{B+C}$$

$$\tilde{\beta} = \frac{A}{2\tilde{B}} - 1$$

$$\tilde{x}_{(A//)} = S_{(\tilde{\beta})}$$

$$\tilde{x}_{(B\perp)} = S_{(\tilde{\beta})} \cdot (\tilde{\beta}+1) \cdot \sqrt{C^2/AB}$$

$$\tilde{x}_{(C\perp)} = S_{(\tilde{\beta})} \cdot (\tilde{\beta}+1) \cdot \sqrt{A/B}$$

Cas de la toupie aplatie

$$(0 < \kappa \leq +1)$$

$$\text{Si } \rho \leq 1/3$$

$$\tilde{B} = \frac{A+B}{A+B}$$

$$\tilde{\beta} = \frac{C}{2\tilde{B}} - 1$$

$$\tilde{x}_{(C//)} = S_{(\tilde{\beta})}$$

$$\tilde{x}_{(B\perp)} = S_{(\tilde{\beta})} \cdot (\tilde{\beta}+1) \cdot \sqrt{A^2/BC}$$

$$\tilde{x}_{(A\perp)} = S_{(\tilde{\beta})} \cdot (\tilde{\beta}+1) \cdot \sqrt{B/C}$$

$$\text{avec } \log S_{(\tilde{\beta})} = 0,721 (\tilde{\beta}+4)^{1,13}$$

A, B et C sont les constantes rotationnelles en cm⁻¹

T est la température absolue en °K

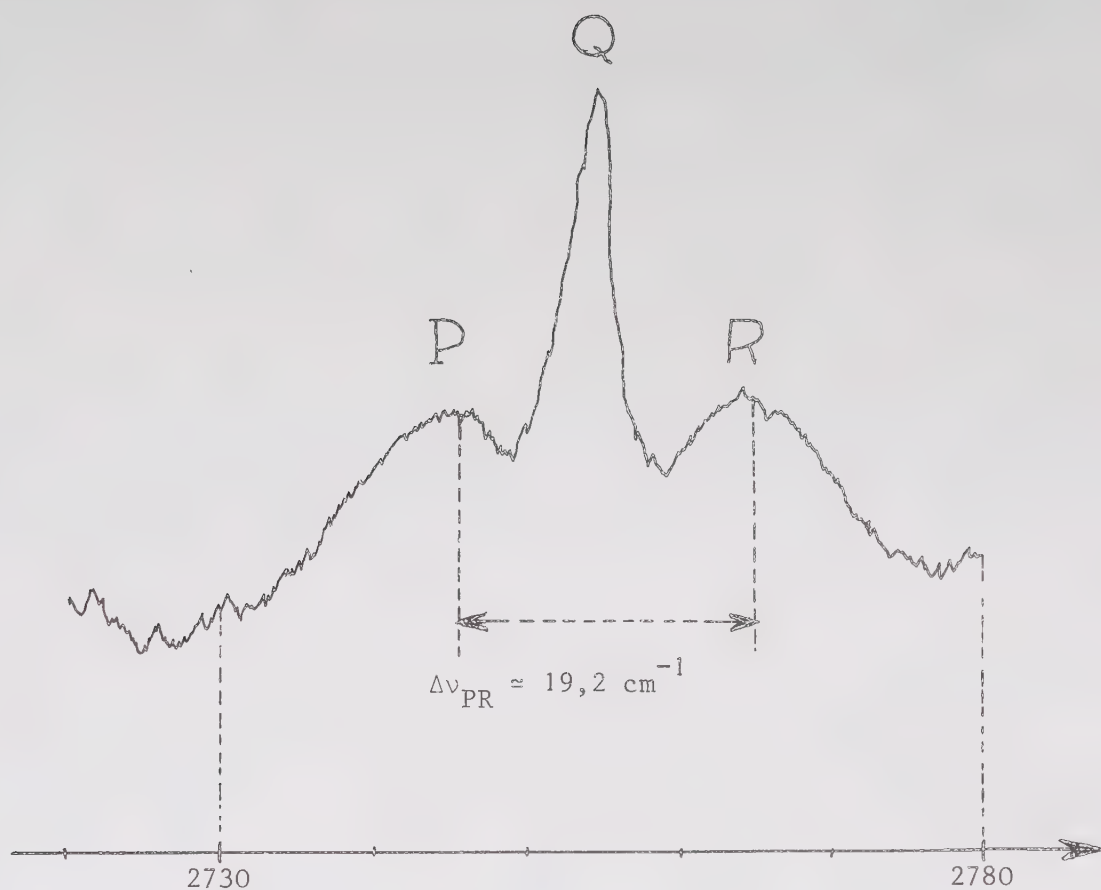
κ et ρ sont des paramètres d'asymétries

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

et

$$\rho = \frac{A - C}{B}$$

- Figure I₁ -



Bande de vibration- Rotation ν_{OD} de la molécule
 $(CH_3)_3SiOD$ (branches PQR)

Conditions expérimentales Spectre pris au 225 P.E. avec une
cellule de 10cm équipée de faces en F_2Ca . Température $40^\circ C$.
La pression partielle n'est pas connue.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION -

Nous avons effectué les mesures des Δv_{PR} à l'aide du mélange gazeux des deux composés $(CH_3)_3SiOH$ et $(CH_3)_3SiOD$. Cette technique présente l'avantage de fournir les valeurs Δv_{PR} correspondant à la même température (40°C) et de ne pas nécessiter la préparation d'un composé totalement deutérié.

Nous trouvons expérimentalement (Figure I₁)

pour	$(CH_3)_3SiOH$	$\Delta v_{PR} = 19,6 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$
pour	$(CH_3)_3SiOD$	$\Delta v_{PR} = 19,2 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$

D'autre part la bande centrale Q est prédominante et son intensité est environ égale au tiers de l'intensité totale de la bande. D'après l'étude théorique de GERHARD et DENNISSON⁽⁵⁵⁾, ce résultat confirme que la molécule de trimethylsilanol est un rotateur presque sphérique ainsi que l'on pouvait le prévoir d'après les valeurs des moments d'inertie données dans le tableau I₂.

Interprétation :

La concordance des valeurs théoriques et expérimentales des Δv_{PR} pour la molécule de trimethylsilanol $(CH_3)_3SiOH$ est excellente ; mais l'écart calculé Δv_{PR} est peu sensible à la valeur de l'angle SiOH parce que la position de l'atome d'hydrogène, relativement léger, change peu les valeurs des moments d'inertie. Par contre pour le composé deutérié $(CH_3)_3SiOD$, l'écart Δv_{PR} varie de 18 à 19,5 cm^{-1} lorsque l'on attribue à l'angle SiOD les valeurs de 110° à 180°. La valeur expérimentale $\Delta v_{PR} \approx 19,2 \text{ cm}^{-1}$ nous conduit à penser que les angles SiOH et SiOD sont de l'ordre de 160°.

Nous tiendrons compte de cette "presque linéarité" de l'angle SiOH pour interpréter les résultats sur l'autoassociation et la complexation des silanols.

Une étude similaire sur les écarts Δv_{PR} des branches P et R des bandes de vibration-rotation ν_{OH} et ν_{OD} du tertio-butanol $[(CH_3)_3COH \text{ et } (CH_3)_3COD]$ ne nous a pas permis d'évaluer la valeur de l'angle COH, pour confirmer notre technique de mesure : $\Delta v_{PR} \approx 23 \text{ cm}^{-1}$ dans toutes les hypothèses. La masse moléculaire (C=12) faible de l'atome de carbone est responsable de la constance de l'écart Δv_{PR} .

C H A P I T R E II

DENOMBREMENT ET SYMETRIE DES MODES NORMAUX

D'après la théorie des groupes, le triméthylsilanol appartient à l'un des quatre groupes de symétrie suivants, selon la position des groupements méthyles et la valeur de l'angle SiOH.

$$C_{3v} \quad (E, 2C_3, 3\sigma_v)$$

$$C_3 \quad (E, C_3, C_3^2)$$

$$C_s \quad (E, \sigma_h)$$

$$C_1 \quad (E)$$

où E, C_3 , C_3^2 , σ_v et σ_h sont les éléments de symétrie de la molécule. Les groupes de symétrie C_3 et C_{3v} définissent un angle SiOH égal à 180° .

Choix des coordonnées internes .

Nous avons $3N-6$ coordonnées internes où N représente le nombre d'atomes de la molécule : pour le triméthylsilanol $N = 15$, nous aurons 39 coordonnées internes.

D'après les relations de DECIUS⁽¹⁵³⁾, nous trouvons

$$n_l \text{ coordonnées d'élongation} \quad n_l = 1 = 14$$

$$n_\phi \text{ coordonnées de déformation angulaire}$$

$$n_\phi = 41 - 3a + a_1 = 21$$

$$n_\tau \text{ coordonnées de torsion}$$

$$n_\tau = 1 - a_1 = 4$$

$$\text{avec} \left[\begin{array}{l} l = \text{nombre de liaisons} \\ a = \text{nombre d'atomes} \\ a_1 = \text{nombre d'atomes de multiplicité 1} \end{array} \right.$$

Remarque :

Dans le cas où SiOH est linéaire (groupe C_3 et C_{3v}) une des torsions est remplacée par une vibration de déformation hors du plan ; en effet dans l'hypothèse de symétrie C_3 et C_{3v} , la représentation correspondant à SiOH est bidimensionnelle et le nombre de torsions passe de 4 à 3.

En résumé nous obtenons :

14 coordonnées d'élongation

- 1 Δ_{OH}
- 1 Δ_{SiO}
- 3 Δ_{SiC}
- 9 Δ_{CH}

21 (C_s) ou 22 (C_3 et C_{3v}) coordonnées de déformation angulaire

- 2 $\Delta_{\widehat{SiOH}}$ (C_3 et C_{3v}) ou 1 $\Delta_{\widehat{SiOH}}$ (C_s)
 - 3 $\Delta_{\widehat{CSiO}}$
 - 3 $\Delta_{\widehat{CSiC}}$
 - 9 $\Delta_{\widehat{HCSi}}$
 - 9 $\Delta_{\widehat{HCH}}$
- il existe une condition de redondance, c'est à dire qu'il y a une relation entre les trois coordonnées $\Delta_{\widehat{CSiO}}$ et les trois coordonnées $\Delta_{\widehat{CSiC}}$
- trois conditions de redondance

Pour la molécule de trimethylsilanol, nous aurons 4 redondances, une pour chaque tétraèdre.

4 (C_s) ou 3 (C_3 et C_{3v}) coordonnées de torsion τ

- 3 HCSiO et HCSiC
- 1 CSiOH (pour C_s seulement)

Les espèces de symétrie auxquelles appartiennent les vibrations fondamentales exprimées suivant les coordonnées internes choisies dans les divers groupes de symétrie sont données dans le tableau I_4 avec les activités en absorption (infrarouge) et en diffusion (Raman).

TABLEAU I₄

Activité et espèces de symétrie des vibrations fondamentales du triméthylsilanol selon les groupes de symétrie envisagés (C_{3v} , C_3 et C_s).

Les quatre redondances ont été éliminées.

	C_{3v}	C_3	C_s
ν_{OH}	$1A_1$	$1A$	$1A'$
ν_{CH}	$2A_1 + 1A_2 + 3E$	$3A + 3E$	$5A' + 4A''$
ν_{SiO}	$1A_1$	$1A$	$1A'$
ν_{SiC}	$1A_1 + 1E$	$1A + 1E$	$2A' + 1A''$
δ_{SiOH}	$1E$	$1E$	$1A'$
$\delta_{(CH_3)}$	$2A_1 + 1A_2 + 3E$	$3A + 3E$	$5A' + 4A''$
$\rho_{(CH_3)}$	$1A_1 + 1A_2 + 2E$	$2A + 2E$	$3A' + 3A''$
$\rho_{(SiC_3)}$	$1E$	$1E$	$1A' + 1A''$
$\delta_{(SiC_3)}$	$1A_1 + 1E$	$1A + 1E$	$2A' + 1A''$
$\tau_{(CH_3)}$	$1A_2 + 1E$	$1A + 1E$	$1A' + 2A''$
$\tau_{(OH)}$			$1A''$
Activité	A_1 R IR A_2 — — E R IR	A R IR E R IR	A' R IR A'' R IR

légende : ν : vibration de valence
 δ : vibration de déformation
 ρ : vibration de balancement
 τ : vibration de torsion

Spectrométrie Raman : R

Spectrométrie infrarouge I-R

Le groupe de symétrie C_1 n'a pas été considéré, car il est peu probable.

En définitive nous obtenons :

a) hypothèse du groupe de symétrie C_{3v}

$$\Gamma_{\text{vib}} = 9A_1 + 4A_2 + 13E$$

Seules les vibrations des types A_1 et E sont actives en absorption et en diffusion.

b) hypothèse du groupe C_3

$$\Gamma_{\text{vib}} = 13A + 13E$$

toutes actives à la fois en infrarouge et en Raman.

c) hypothèse du groupe C_s

$$\Gamma_{\text{vib}} = 22A' + 13A''$$

toutes actives à la fois en infrarouge et en Raman.

Classification des modes normaux.

La classification des modes normaux pour la molécule de triméthylsilanol est donnée dans le tableau I_5 selon deux hypothèses.

Si-OH linéaire et les groupements CH_3 symétriques par rapport à l'axe C_3 (groupe de symétrie C_{3v})

Si-OH angulaire et les groupements CH_3 symétriques par rapport à l'axe C_3 (groupe de symétrie C_s)

Nous ne considérons pas la symétrie C_3 car les molécules qui possèdent ce type de symétrie sont très rares.

Les notations conventionnelles de HERZBERG⁽⁶⁶⁾ sont utilisées pour ces deux groupes de symétrie dans le tableau I_5 en tenant compte de la table des correlations de ces deux groupes de symétrie (C_{3v} et C_s).



TABLEAU I₅

Classification des modes normaux de la molécule de triméthyl-
silanol : ν_i C_{3v}
(ν_i) C_s

Attribution	A ₁ → (A')	A ₂ → (A'')	E → A' + A''
ν_{OH}	ν_1 (ν_1)		
ν_a CH ₃	ν_2 (ν_2)	ν_{10} (ν_{23})	ν_{14} (ν_3) (ν_{24}) ν_{15} (ν_4) (ν_{25})
ν_s CH ₃	ν_3 (ν_5)		ν_{16} (ν_6) (ν_{26})
δ_a CH ₃	ν_4 (ν_7)	ν_{11} (ν_{27})	ν_{17} (ν_8) (ν_{28}) ν_{18} (ν_9) (ν_{29})
δ_s CH ₃	ν_5 (ν_{10})		ν_{19} (ν_{11}) (ν_{30}) ν_{20} (ν_{12})
δ SiOH			
ν_s SiO	ν_6 (ν_{13})		
ρ CH ₃	ν_7 (ν_{14})	ν_{12} (ν_{31})	ν_{21} (ν_{15}) (ν_{32}) ν_{22} (ν_{16}) (ν_{33})
ν SiC ₃	ν_8 (ν_{17})		ν_{23} (ν_{18}) (ν_{34})
δ SiC ₃	ν_9 (ν_{19})		ν_{24} (ν_{20}) (ν_{35})
ρ SiC ₃			ν_{25} (ν_{21}) (ν_{36})
τ CH ₃		ν_{13} (ν_{37})	ν_{26} (ν_{22}) (ν_{38})
τ OH			(ν_{39})

C H A P I T R E I I I

ATTRIBUTION DES BANDES A U X V I B R A T I O N S F O N D A M E N T A L E S

Nous procéderons d'abord à un calcul à priori des fréquences en utilisant une énergie potentielle du type Urey Bradley.

Ce calcul et certains renseignements pris dans la littérature (22, 31, 57, 135) nous permettront d'interpréter les spectres expérimentaux (infra-rouge et Raman).

Une attribution spectrale complète des bandes d'absorption du $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ sera alors proposée.

I - CALCUL DES FREQUENCES A PRIORI -

1 - Travaux antérieurs.

A notre connaissance la structure du triméthylsilanol n'a jamais été déterminée par diffraction électronique où des R.X..LAZAREV, POIKER et TENISHEVA⁽⁸⁸⁾ ont déterminé les variations de la constante de force de la liaison Si-O en fonction de la nature des substituants sur le silicium et l'oxygène ; pour le triméthylsilanol ils trouvent une valeur de la constante $K_{SiO} = 7,2 \text{ m.dynes/\AA}$, valeur qui nous paraît très exagérée.

SHIMIZU et MURATA⁽¹³²⁾ ont effectué un calcul de fréquence sur la molécule de triméthylchlorosilane en utilisant un potentiel d'Urey Bradley ; leurs résultats laissent subsister un doute sur les attributions des vibrations de déformation du groupe SiC_3 et de balancement des groupements CH_3 liés au silicium.

Plus récemment BURGER⁽²²⁾ a attribué en détail les fréquences de déformation du squelette $XSiC_3$ en étudiant la série des triméthylhalogénosilanes ($X = F, Cl, Br, I$).

TANAKA^(140, 141) a étudié l'influence de la deutériation sur les fréquences d'absorption du tertibutanol. Mais l'analogie entre les spectres expérimentaux Raman et infrarouge du triméthylsilanol et des triméthylhalogénosilanes d'une part, du tertibutanol d'autre part, n'est pas parfaite, aussi nous avons jugé utile d'effectuer un calcul de fréquence *à priori*.

2 - Méthode de calcul des fréquences à priori.

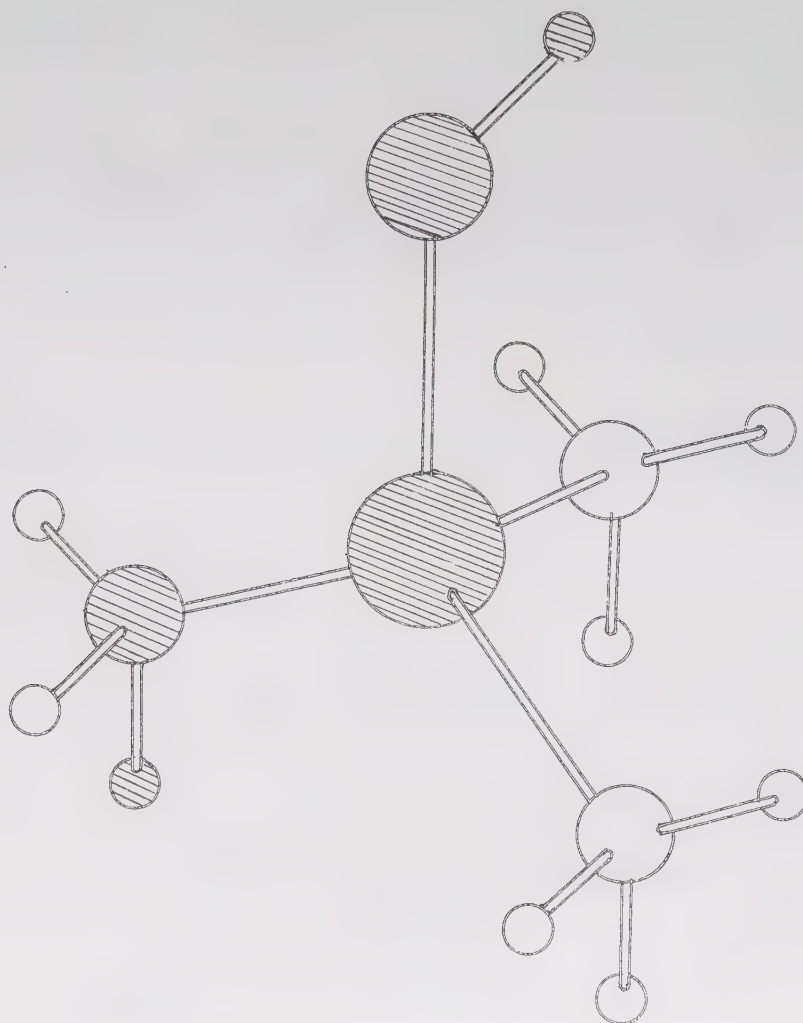
Géométrie de la Molécule :

Nous utilisons le modèle moléculaire représenté sur la figure I₂. Ce modèle correspond à une conformation du type C_{3v} pour le groupe $OSi(CH_3)_3$ et C_s pour la molécule prise dans son ensemble ; le plan de symétrie est défini par les atomes $H_1 O Si C_1$. L'angle de la liaison OH avec SiO est choisi égal à 160° pour ce calcul, conformément au résultat obtenu au chapitre I.

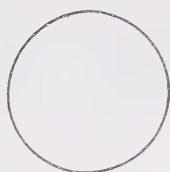
Les paramètres moléculaires utilisés sont ceux du triméthylcarbinol⁽¹⁴¹⁾ et des halogénosilanes⁽²²⁾ (voir Tableau I₁).

- Figure I₂ -

Géométrie de la molécule $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$



Légende



Silicium



Oxygène



Carbone



Hydrogène

Les atomes hachurés définissent le plan de symétrie
de la figure

Remarque : La méthode de calcul utilisée⁽¹³⁰⁾ permet de ne pas tenir compte des redondances provenant de la présence des trois carbones et du silicium, tous de type sp^3 dans la molécule du trimethylsilanol. Ceci n'entraîne que l'apparition d'un certain nombre de racines nulles dans l'équation séculaire.

Nous définissons la matrice B, telle que $R = B.X$ matrice de transformation des déplacements dans l'espace des coordonnées cartésiennes X dans celui des coordonnées internes.

Soit F la matrice d'énergie potentielle, construite automatiquement⁽⁴⁾ dans l'espace des coordonnées internes, nous transformons F en F_x dans l'espace des coordonnées cartésiennes telle que

$$F_x = B'.F.B$$

Soit M la matrice diagonale des masses, nous diagonalisons par la méthode de JACOBI⁽⁴¹⁾.

$$H_x = M^{-\frac{1}{2}} \cdot F_x \cdot M^{-\frac{1}{2}}$$

ce qui donne C_x et Λ matrices telles que

$$C'_x \cdot H_x \cdot C_x = \Lambda$$

avec C_x matrice des vecteurs propres et Λ matrice diagonale des longueurs d'onde λ_i .

Les fréquences sont obtenues par la relation :

$$\lambda_i = 4 \pi^2 \cdot C^2 \cdot \nu_i^2$$

Nous avons choisi une énergie potentielle dans le champ d'Urey Bradley simple⁽¹²⁹⁾

$$\begin{aligned}
 2V = & \sum_i \left[2K'_i r_i \Delta r_i + K_i (\Delta r_i)^2 \right] \\
 & + \sum'_{i<j} \left[-2 H'_{ij} r_o \Delta \alpha_{ij} + H_{ij} (r_o \Delta \alpha_{ij})^2 \right] \\
 & + \sum'_{i<j} \left[2 F'_{ij} q_{ij} \Delta q_{ij} + F_{ij} (\Delta q_{ij})^2 \right] \\
 & + \sum_h \kappa_h g_h (\Delta r_i, \Delta \phi_i, \Delta \tau_i)
 \end{aligned}$$

où K constante de force de valence
H constante de force de déformation angulaire
F constante de force de répulsion entre atomes non liés
κ constante de force de tension interne

K', H' et F' sont des constantes de force qui interviennent au premier degré dans l'énergie potentielle, K' et H' s'éliminent en écrivant que le potentiel de la molécule au repos est minimum, F' est alors égal à -0,1F.

r_o est un facteur de mise à l'échelle, il permet d'exprimer H avec la même unité que K et F (m.dyne/Å).

Les valeurs des constantes de force utilisées sont celles du triméthylcarbinol^(140, 141) et des halogenosilanes^(22, 131, 132) (Tableau I₆).

TABLEAU I₆

Constantes de force utilisées⁽²²⁾⁽¹⁴¹⁾
K, H et F en m.dynes/Å^o
et κ et κ' en m.dynes.Å^o

K _{OH}	= 7,29	K _{SiO}	= 4,20
K _{CH}	= 4,60	K _{SiC}	= 2,70
H _(OSiC)	= 0,140	F _(O...Si...C)	= 0,162
H _(CSiC)	= 0,180	F _(C...Si...C)	= 0,054
H _(SiCH)	= 0,200	F _(Si...C...H)	= 0,130
H _(HCH)	= 0,400	F _(H...C...H)	= 0,100
H _(SiOH)	= 0,325	F _(Si...O...H)	= 0,598

avec F' = -0,1F

κ _{OSiC₃}	= -0,162	en m.dyne.Å
κ _{SiCH₃}	= 0,090	en m.dyne.Å

II - ATTRIBUTION SPECTRALE -

Nous procédons à l'attribution des modes normaux selon les types de vibration définis au moyen de la théorie des groupes au chapitre II.

D'après les résultats du calcul à priori des fréquences, à certains modes de type A' et A'' sont associées des fréquences très voisines, ces paires de modes dans le groupe de symétrie C_s correspondent au mode de type E dans le groupe de symétrie C_{3v} .

La molécule de triméthylsilanol a une pseudo symétrie C_{3v} , aussi pour l'attribution spectrale, nous raisonnons sur ce groupe de symétrie qui est relativement plus simple.

Les figures I_3 et I_4 représentent les spectres de diffusion Raman et d'absorption infra rouge du $(CH_3)_3SiOH$ à l'état liquide.

Les fréquences expérimentales (Raman et infra rouge) sont portées sur le tableau I_7 .

A - VIBRATIONS DE VALENCE -

1 - Vibration de valence OH.

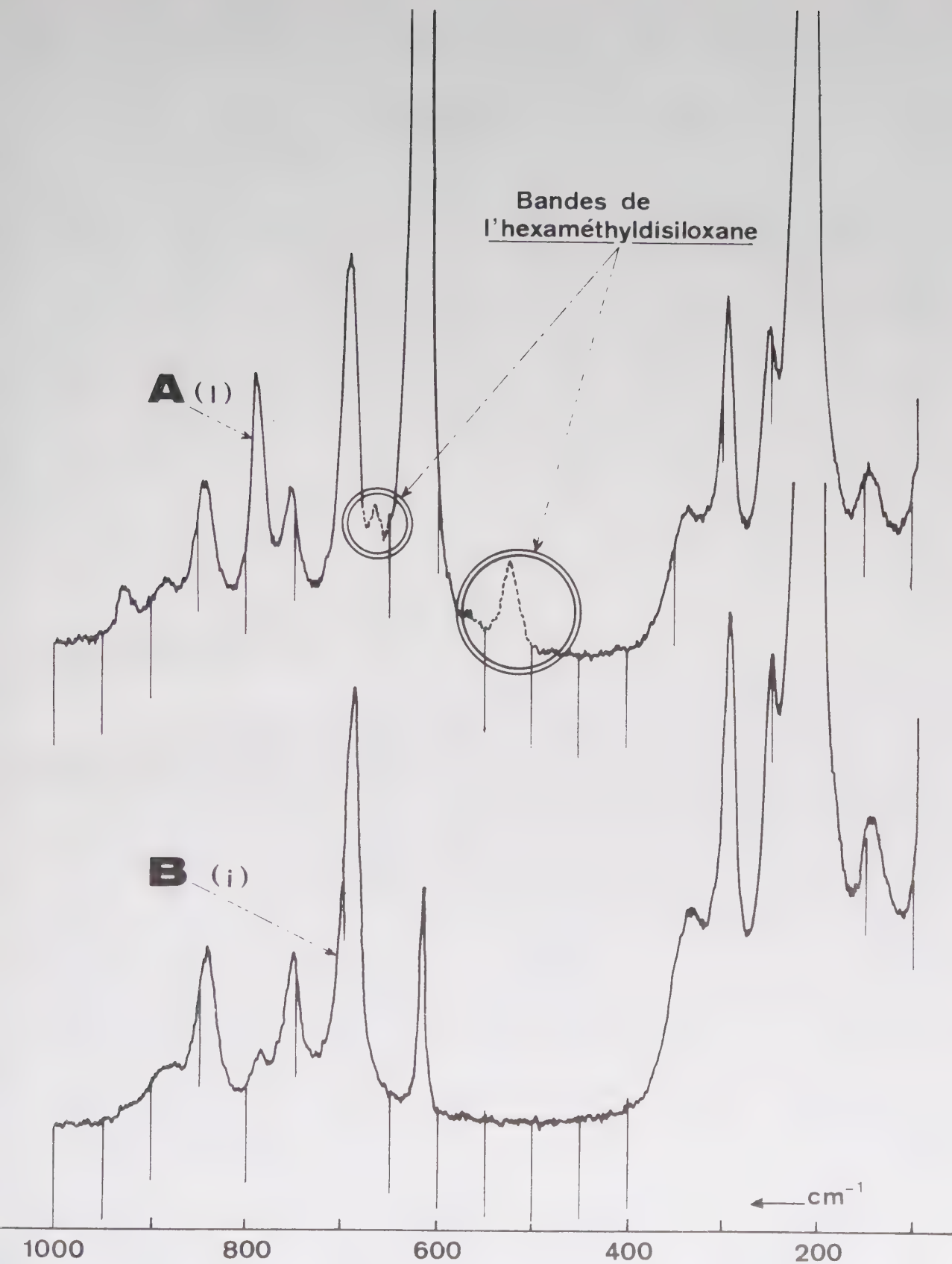
$$\begin{cases} \Gamma_{OH} = 1A_1 (C_{3v}) \\ \Gamma_{OH} = 1A' (C_s) \end{cases}$$

Cette vibration de valence ne fait guère varier la polarisabilité de la molécule, aussi nous l'observons très faible en Raman à 3280 cm^{-1} pour $(CH_3)_3SiOH$ et 2440 cm^{-1} pour $(CH_3)_3SiOD$ à l'état liquide. Elle apparaît très intense en infra rouge à 3300 cm^{-1} environ.

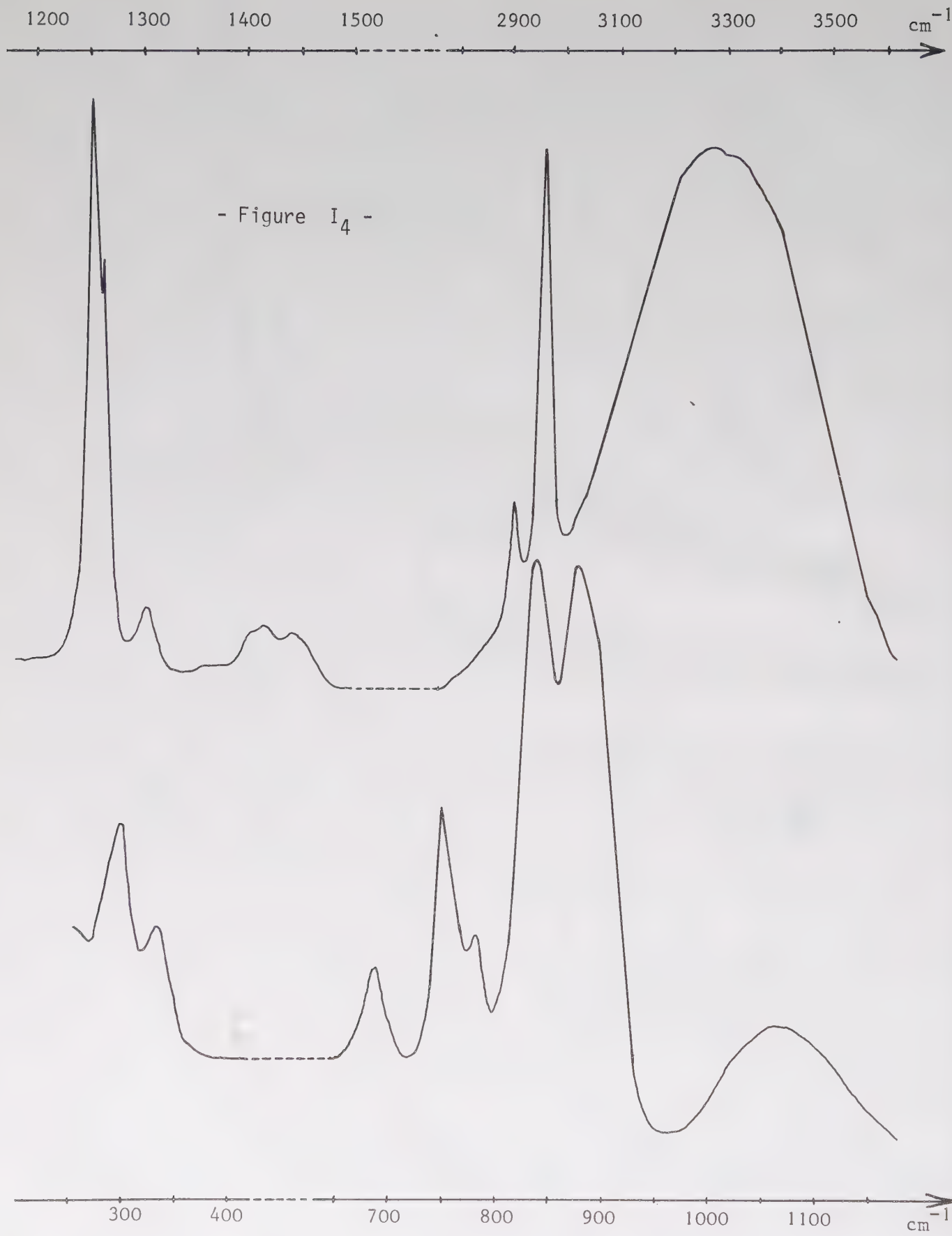
A l'état gazeux ν_{OH} et ν_{OD} apparaissent respectivement à 3737 cm^{-1} et 2754 cm^{-1} . La règle du produit de Teller Redlich nous donne

$$\frac{\nu_{OD}}{\nu_{OH}} = 0,736, \text{ en assez bon accord avec le rapport théorique égal à } 0,711, \text{ malgré la forte anharmonicité du vibreur OH.}$$

FIGURE 1₃



SPECTRE RAMAN DU TRIMETHYLSILANOL A L'ETAT LIQUIDE



Spectre infra-rouge du triméthylsilanol liquide.

TABLEAU I₇

Fréquences expérimentales en cm⁻¹ de (CH₃)₃SiOH
en spectrometries Infra-rouge et Raman

Absorption IR gaz	Absorption IR liquide	Diffusion Raman Liquide	Facteur de depolarisation $\rho = \frac{i}{I}$	
	150*	142 f		
205* f	210*	211 F		
240* f	237*	242 m		
287* m	286*	290 m		
327* f	330*	330 f		
PQR 615 f	615	617 TF	0,05	P
690 m	690	691 m	0,75	D
754 m	754	754 m	0,95	D
785 m	783	787 m	0,27	P
850 TF	840	843 m	0,87	D
885 F	880	880 f	0,86	D
915 F	915	920 f	0,23	P
1074 F	1060 1100			
PQR 1257 F	1254	1256 f	0,78	D
1265 F	1265 1305	1270 m	0,13	P
1415 f	1414	1413 m	0,80	D
1445 f	1440	1440 f		
2905 m	2905	2905 F	0,02	P
PQR 2965 F	2965	2966 F	0,71	D
PQR 3737 m	3290 F	3300 f		

Légende

f : faible

m : moyenne

F : forte

TF: très forte

P : polarisée

D : dépolarisée

* : Fréquences mesurées au spectromètre à transformées de FOURIER.

2 - Vibration de valence CH.

$$\begin{cases} \Gamma_{CH} = 2A_1 + 1A_2 + 3E & (C_{3v}) \\ \Gamma_{CH} = 5A' + 4A'' & (C_s) \end{cases}$$

En Raman et en infra-rouge, nous observons deux bandes à 2905 cm^{-1} et 2965 cm^{-1} intenses dans les deux spectres.

Le calcul des modes vibratoires nous montre (voir figures I_5 à I_{13} en appendice III) que la première située à 2965 cm^{-1} , dépolarisée en Raman est en réalité la superposition de 6 raies ($3A' + 3A''$ dans le groupe C_s) où 3 raies ($1A_1 + 2E$ dans le groupe C_{3v} , la vibration de type A_2 étant inactive). Cette bande d'absorption est communément attribuée aux vibrations de valence non symétriques des méthyles, bien que comportant une bande de vibration du type A_1 , d'intensité vraisemblablement très faible.

La seconde, à 2905 cm^{-1} , polarisée en Raman est la somme de 3 raies $2A' + 1A''$ (C_s) ou deux raies $A_1 + E$ (C_{3v}).

C'est la vibration de valence symétrique des méthyles.

Nous notons sur les deux spectres (Raman et infra-rouge) l'inversion d'intensité de ces deux bandes (figure I_{14}). Ce phénomène est fréquent, une bande intense en Raman sera généralement faible en infra-rouge et vice versa.

La bande faible observée à 1305 cm^{-1} est attribuée à la combinaison $691 + 615 = 1306 \text{ cm}^{-1}$.

3 - Vibration de Valence SiO.

$$\begin{cases} \Gamma_{SiO} = 1A_1 & (C_{3v}) \\ \Gamma_{SiO} = 1A' & (C_s) \end{cases}$$

à 920 cm^{-1} apparaît dans le spectre infra-rouge une bande intense, épaule de celle à 880 cm^{-1} , en Raman elle est faible, polarisée et située à la même fréquence⁽³¹⁾.

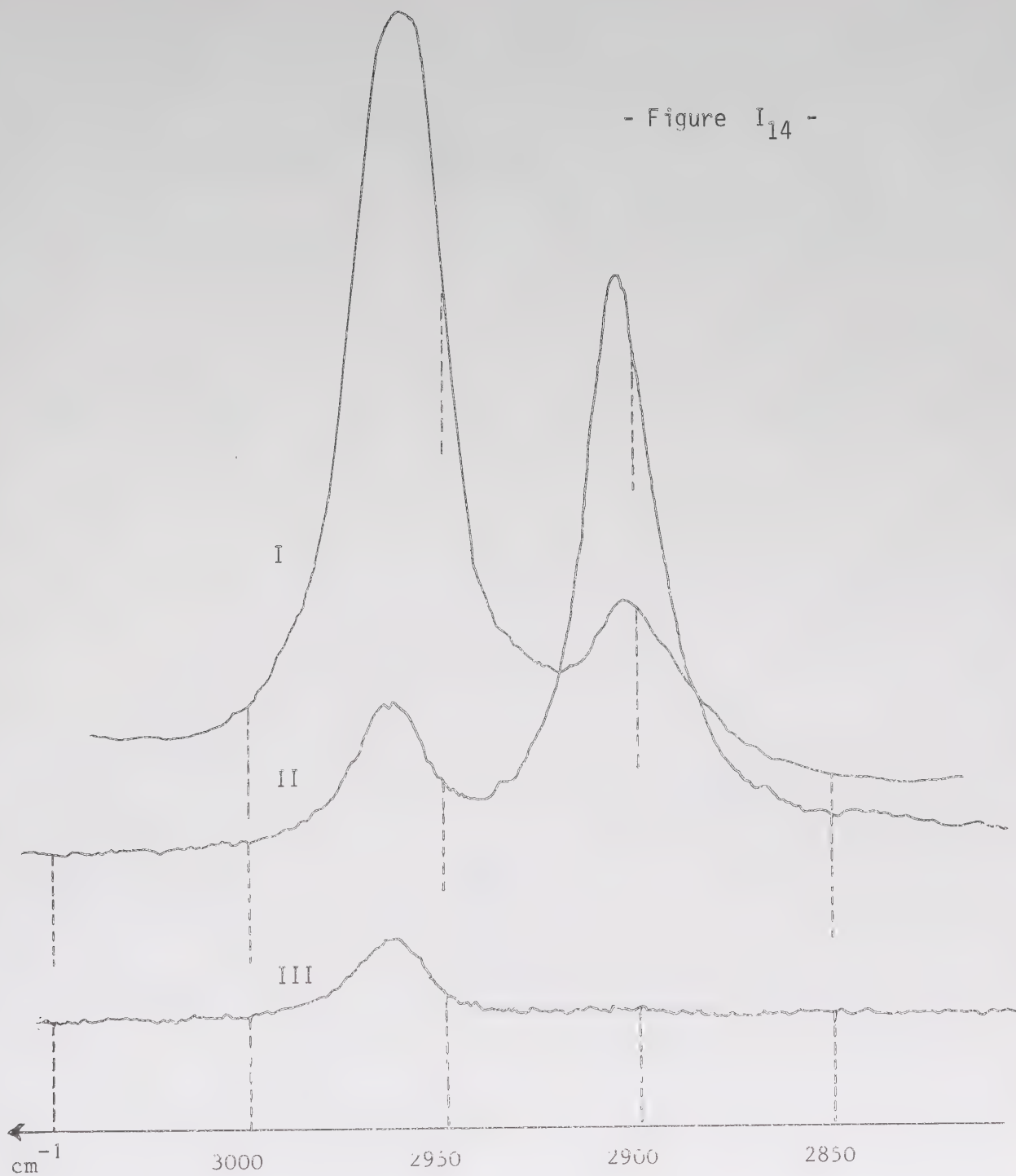
4 - Vibration de Valence SiC.

$$\begin{cases} \Gamma_{SiC} = 1A_1 + 1E & (C_{3v}) \\ \Gamma_{SiC} = 2A' + 1A'' & (C_s) \end{cases}$$

La vibration SiC de valence non symétrique est visible sur les deux spectres, en Raman à 691 cm^{-1} et en infra-rouge à 690 cm^{-1} .

Nous obtenons sur le spectre Raman à 617 cm^{-1} une raie intense, totalement polarisée, en infra-rouge elle est très faible à 615 cm^{-1} , de forme PQR à l'état gazeux.

- Figure I₁₄ -



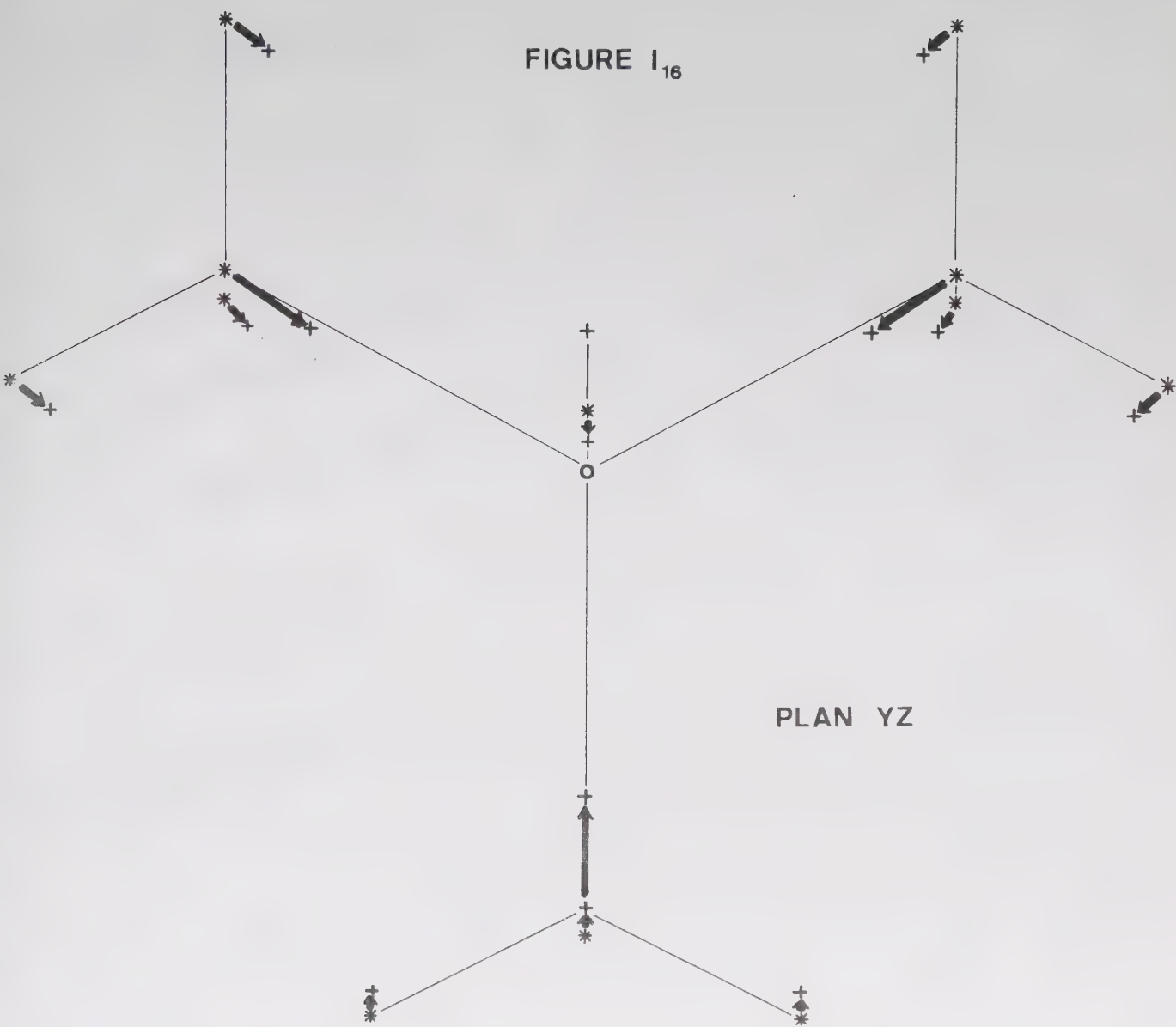
Bandes de vibrations de valence ν_{CH} du triméthylsilanol liquide.

I spectre infra-rouge

II spectre Raman (I)

III spectre Raman (i)

FIGURE I₁₆

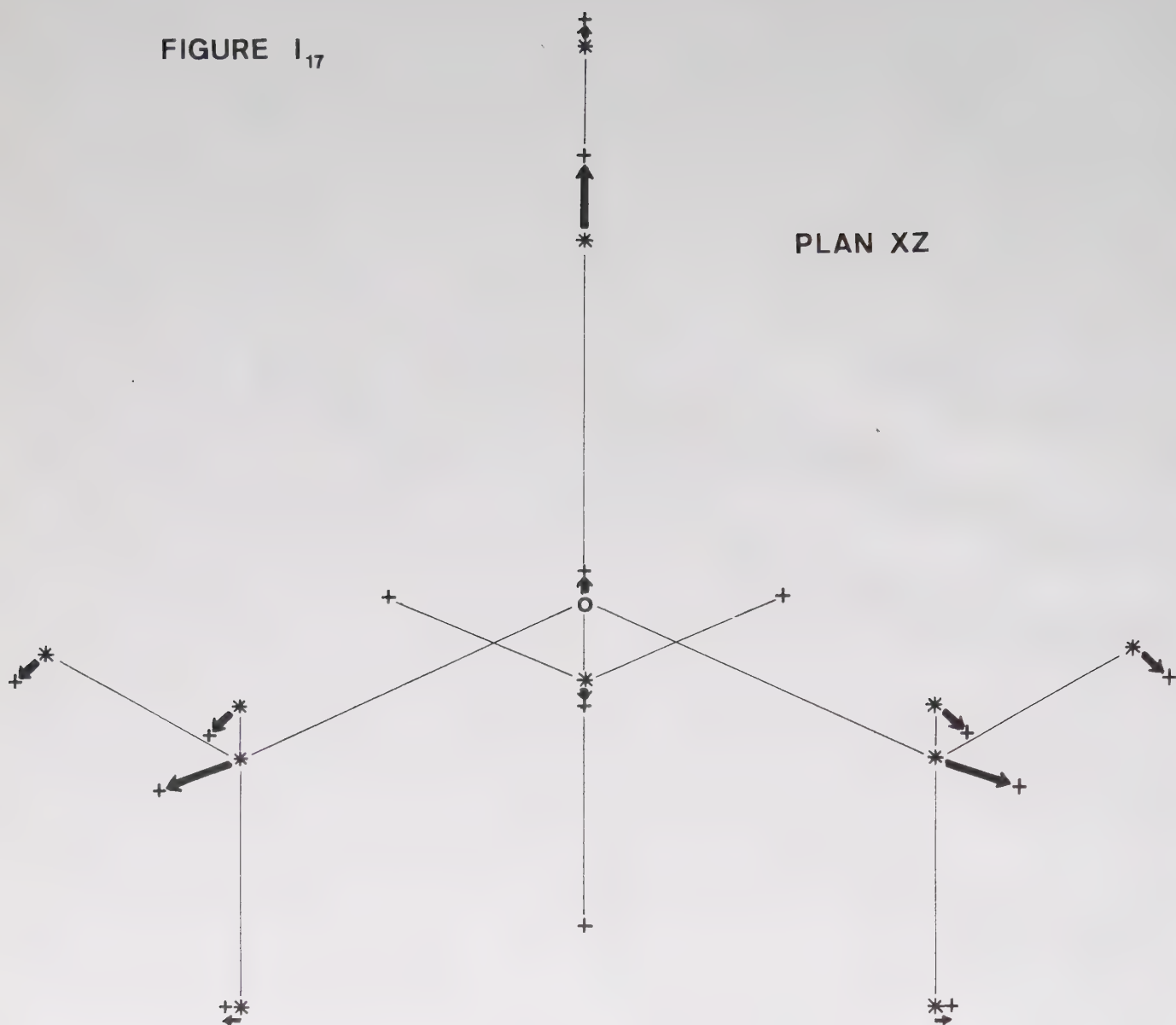


Vibration de valence symétrique $\nu_{S_i C_3}$

Nombre d'onde $624,6 \text{ cm}^{-1}$

Mode n° 30

FIGURE I₁₇



Vibration de valence symétrique $\nu_{S_1 C_3}$

Nombre d'onde 624,6 cm⁻¹

Mode n° 30

Les figures I₁₅, I₁₆, I₁₇ schématisent ce mouvement en projection sur les plans XY, YZ et XZ.

B - VIBRATIONS DE DEFORMATION -

1 - Vibration de déformation $\widehat{HCH}$.

$$\begin{array}{l} \Gamma_{\widehat{HCH}} = 2A_1 + 1A_2 + 3E \quad (C_{3v}) \\ \Gamma_{\widehat{HCH}} = 5A' + 4A'' \quad (C_s) \end{array}$$

De la même manière que pour les vibrations de valence, la déformation non symétrique des méthyles, située à 1413 cm⁻¹ en Raman est la somme de 1A₁ + 2E (C_{3v}) ou 3A' + 3A'' (C_s). Le calcul des modes vibratoires nous en apporte la preuve.

La bande de la vibration symétrique est dédoublée (1265cm⁻¹ et 1257 cm⁻¹), mais seule celle située à la fréquence la plus élevée est polarisée de type A₁, l'autre à 1257cm⁻¹ en infra rouge de gaz est de type E.

SMITH⁽¹³⁵⁾ signale cet éclatement en deux composantes d'intensité inégale de la bande de vibration de déformation symétrique lorsque trois méthyles sont liés à un atome de silicium.

De nombreux auteurs (57, 58, 84) ne signalent pas ce dédoublement dans l'étude des halogénosilanes. La vibration de type A₁ présente une bande de forme PQR à l'état gazeux et la distance $\Delta\nu_{PR}$ est en bon accord avec le calcul théorique du chapitre I.

2 - Vibration de déformation $\widehat{Si-OH}$.

$$\begin{array}{l} \Gamma_{\widehat{SiOH}} = 1E \quad (C_{3v}) \\ \Gamma_{\widehat{SiOH}} = 1A' \quad (C_s) \end{array}$$

On attribue cette vibration à la raie de nombre d'onde 1074 cm⁻¹ en infra-rouge à l'état gazeux. Nous ne l'observons pas en Raman car elle ne fait pratiquement pas varier la polarisabilité de la molécule bien qu'elle soit active.

3 - Vibration de balancement $\widehat{HCSi}$.

$$\begin{array}{l} \Gamma_{\widehat{HCSi}} = 1A_1 + 1A_2 + 2E \quad (C_{3v}) \\ \Gamma_{\widehat{HCSi}} = 3A' + 3A'' \quad (C_s) \end{array}$$

Ce domaine de fréquence est complexe, nous attendons trois bandes et le document expérimental nous en montre 4 à 754 - 785 - 850 et 885 cm⁻¹,

A 785 cm^{-1} en infra-rouge on note une raie polarisée en Raman qui correspond sans ambiguïté au balancement symétrique des méthyles liés au silicium.

A 843 et 880 cm^{-1} nous observons sur le spectre Raman, deux bandes faibles et dépolarisées, en infra-rouge elles sont très intenses à 850 et 885 cm^{-1} . Nous les attribuons aux déformations non symétriques de balancement des méthyles.

La raie située à 754 cm^{-1} , dépolarisée et de faible intensité dans les deux spectres peut être attribuée à la combinaison $615(A') + 145(A'') = 760$ (en effet $A' + A'' = A''$).

Le calcul de fréquence est en bon accord avec cette attribution

$$\begin{array}{ll}
 4 - \text{Vibration de déformation } \widehat{\text{CSiC}}. & \left[\begin{array}{l} \Gamma_{\widehat{\text{CSiC}}} = 1A_1 + 1E \quad (C_{3v}) \\ \quad \quad \quad 2A' + A'' \quad (C_s) \end{array} \right. \\
 5 - \text{Vibration de balancement } \widehat{\text{SiC}_3}. & \left[\begin{array}{l} \Gamma_{\widehat{\text{SiC}_3}} = 1E \quad (C_{3v}) \\ \quad \quad \quad = 1A' + A'' \quad (C_s) \end{array} \right.
 \end{array}$$

Dans cette zone de basse fréquence, les déformations $\widehat{\text{CSiC}}$ et le balancement $\widehat{\text{SiC}_3}$ sont mêlés, aussi nous les analysons ensemble. L'examen des états de polarisation n'apporte aucun renseignement. La bande à 211 cm^{-1} , très intense en Raman chevauche les autres. Les documents expérimentaux montrent 4 raies à $211 - 240 - 287$ et 327 cm^{-1} .

BURGER⁽²²⁾, dans une étude des triméthylhalogénosilanes propose l'attribution suivante :

Attribution	$(\text{CH}_3)_3\text{Si F}^{(84)}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si Cl}^{(22)}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si Br}^{(58)}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si I}^{(58)}$
$\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3$	204 (4)	236 (3)	238 (3)	231 (5)
ρSiC_3	240 (1)	187 (7)	177 (6)	164 (5)
$\delta_{\text{s}}\text{SiC}_3$	290 (2)	242 (4)	214 (2)	198 (6)

Vibrations observées en spectroscopie Raman à l'état liquide.

Les chiffres entre parenthèses représentent les intensités relatives.

Le triméthylsilanol ressemble au triméthylfluorosilane au point de vue poids moléculaire et nous sommes tentés d'effectuer une attribution parallèle. Le calcul nous donne les valeurs suivantes 297 - 287,5 - 271,2 - 240 - 237, où la vibration totalement symétrique est à 286 cm^{-1} , située entre les deux vibrations de type E. Il est donc logique d'attribuer à la raie à 242 cm^{-1} la déformation symétrique $\delta_s \text{SiC}_3$, la déformation non symétrique est alors à 211 cm^{-1} .

Le balancement ρSiC_3 est soit attribué aux deux bandes à 287 et 327 cm^{-1} (A' et A'' dans la symétrie C_s), soit à l'une, l'autre étant la première harmonique $145 + 145 = 290 \text{ cm}^{-1}$ déplacée par une résonance de Fermi avec la A' de ρSiC_3 (en effet $A'' = A'$).

Il serait normal d'attribuer la $\delta_s \text{SiC}_3$ à la bande située à 211 cm^{-1} , car elle est très intense en diffusion Raman où en général les vibrations non symétriques donnent des bandes de moyenne ou faible intensité. Cette attribution serait en contradiction d'une part avec le calcul des fréquences à priori, d'autre part avec l'interprétation fournie par BURGER, mais elle n'est pas illogique.

De toute façon, ces vibrations de basse fréquence sont toutes couplées, les graphes nous illustrent ces couplages ; une description simple des modes s'avère alors difficile.

6 - Vibration de torsion des méthyles.

$$\begin{array}{l} \Gamma_{\tau} = 1A_2 + 1E \quad (C_{3v}) \\ \Gamma_{\tau} = 1A' + 3A'' \quad (C_s) \end{array}$$

Dans le calcul à priori nous n'en avons pas tenu compte. Elles produisent des bandes faibles pour les corps à l'état liquide ou gazeux. DURIG et ses collaborateurs⁽³⁸⁾ montrent que dans le triméthylchlorosilane à l'état solide, la torsion des groupements méthyles se dédouble par apparition de celle de type A_2 , théoriquement inactive.

L'existence de la vibration de torsion OH est discutée au chapitre IV.

Le tableau I₈ résume les attributions spectrales des bandes de vibration du triméthylsilanol et les résultats du calcul des fréquences à priori ; ces derniers sont en assez bon accord avec les fréquences expérimentales.

TABLEAU I₈

Attribution des fréquences fondamentales du (CH₃)₃Si-OH

fréquences calculées en cm ⁻¹	fréquences expérimentales en cm ⁻¹		Attributions	C _{3v}
3739	3737	ν ₁	ν _a OH	A ₁
2968,7	2965	ν ₂	ν _s CH	
2917,1	2905	ν ₃	ν _s CH ₃	
1432,5	1445	ν ₄	δ _s CH ₃	
1271,4	1415	ν ₅	δ _s CH ₃	
956,9	1265	ν ₆	ν _s SiO	
809	920	ν ₇	ρ _s CH ₃	
624,6	785	ν ₈	ν _s SiC ₃	
271,2	615	ν ₉	δ _s SiC ₃	
	240 211*			
2967,8	—	ν ₁₀	ν _a CH ₃	A ₂
1430,7	—	ν ₁₁	δ _a CH ₃	
823,3	—	ν ₁₂	ρ CH ₃	
—	—	ν ₁₃	τ CH ₃	
2969,1	2965	ν ₁₄	ν _a CH ₃	E
2968		ν ₁₅		
2917,2	2905	ν ₁₆	ν _s CH ₃	
1432,1	1445	ν ₁₇	δ _a CH ₃	
1431,1	1415	ν ₁₈		
1272,4	1257	ν ₁₉	δ _s CH ₃	
1158	1074	ν ₂₀	δ SiOH	
870	880	ν ₂₁	ρ _a CH ₃	
827,5	850	ν ₂₂		
745	690	ν ₂₃	ν _a SiC ₃	
297 A''	325	ν ₂₄	ρ SiC ₃	
287,5 A'	287			
239	211 240*	ν ₂₅	δ _a SiC ₃	
—	—	ν ₂₆	τ CH ₃	

* Attribution proposée d'après les spectres.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES LIAISONS HYDROGENE SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION DES SILANOLS STRUCTURE DES ESPECES LIEES

I - MODIFICATION DE LA VIBRATION DE VALENCE ν_{OH}

1 - Influence de la concentration en silanol.

Dans la région de la vibration fondamentale de valence ν_{OH} d'un silanol ou d'un alcool, en solution dans le tétrachlorure de carbone, on note l'existence de deux zones d'absorption. (figure I₁₈).

- une bande fine, qui apparaît à 3695 cm^{-1} pour le triméthylsilanol à 3688 cm^{-1} pour le triéthylsilanol et à 3675 cm^{-1} pour le triphénylsilanol, dans les solutions les plus diluées.

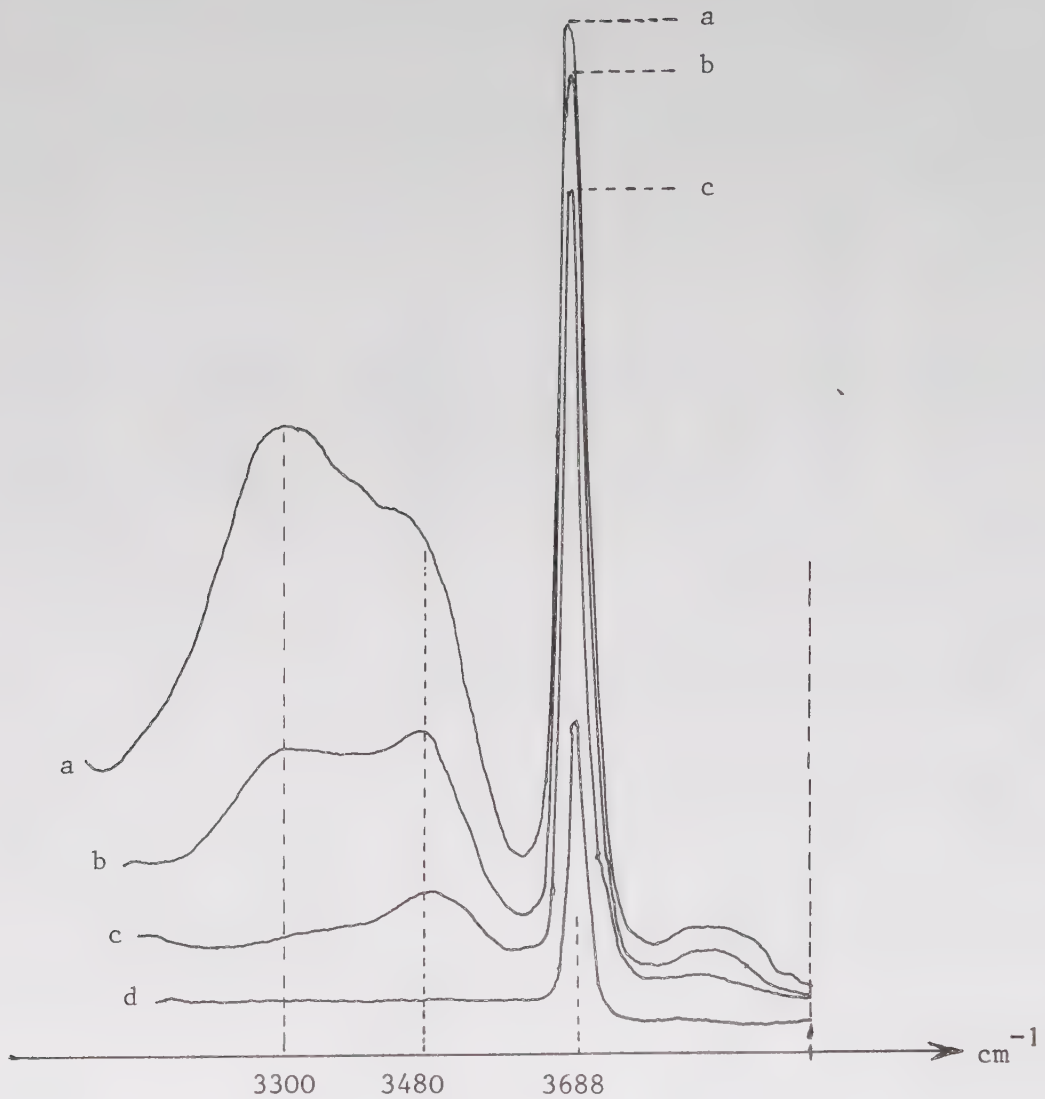
- une bande large de fréquence inférieure ($3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$), qui subsiste seule pour les solutions plus concentrées.

La bande fine appelée "bande libre" est attribuée aux vibreurs ν_{OH} non liés.

Le massif d'absorption, formé de bandes plus larges, est dû aux molécules associées. On le désignera sous le terme de "bande associée"; elle apparaît souvent dédoublée, la première bande est attribuée aux molécules de dimères, la deuxième, située à une fréquence plus basse, correspond aux autres polymères.

De nombreux auteurs, parmi lesquels FREYMAN⁽⁵²⁾ et MECKE⁽¹⁰⁵⁾ ont noté le comportement des alcools dans le tétrachlorure de carbone et ont établi que les changements observés par suite des variations de concentration étaient instructifs sur les équilibres relatifs aux enchaînements par liaison hydrogène.

- Figure I₁₈ -



Influence de la concentration sur les bandes de vibration ν_{OH}
libre et liées du $(C_2H_5)_3SiOH$

Légende

a) $x_D^O = 0,012$

b) $x_D^O = 0,006$

c) $x_D^O = 0,003$

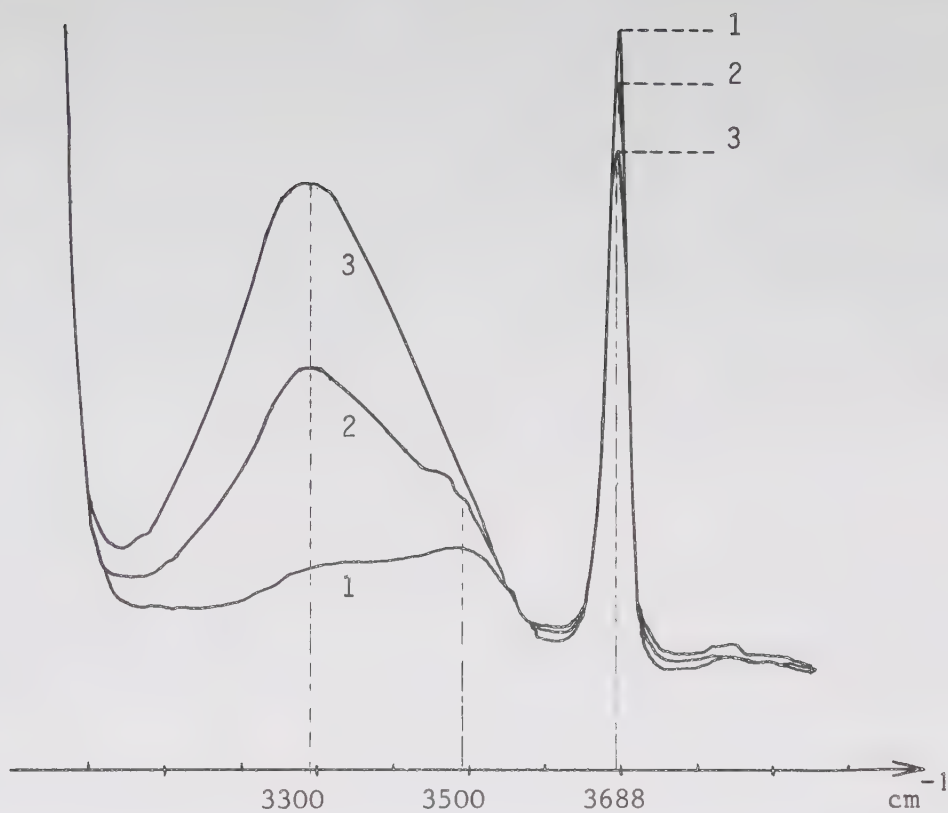
d) $x_D^O = 0,0015$

épaisseur de la cellule

$l = 0,86\text{mm}$

Température 25°C

Solvant CCl_4

- Figure I₁₉ -

Influence de la température sur les bandes d'absorption
 ν_{OH} libre et liées du triethylsilanol

Légende. fraction molaire du $(C_2H_5)_3SiOH$ $x_D^O = 0,003$
 épaisseur de la cellule $l = 1$ mm.

Températures :

1 $t = 21^\circ C$

2 $t = 3^\circ C$

3 $t = -11^\circ C$

spectre pris au 257. P.E.

solvant CCl_4

2 - Influence de la température.

Les profondes modifications spectrales de la vibration de valence ν_{OH} , causées par les variations de concentration se retrouvent encore sous l'effet d'une variation de température^(43, 91).

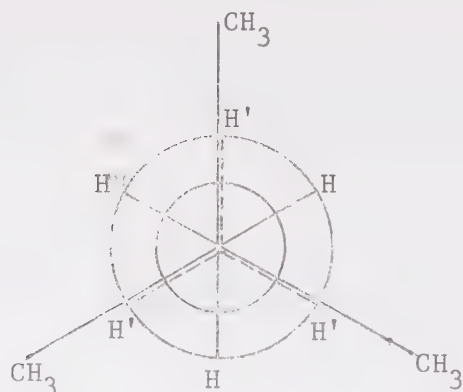
La figure I₁₉ nous en donne un exemple pour le triéthylsilanol à 3 températures différentes. Une augmentation de température provoque une diminution de la bande associée par suite de la rupture des liaisons hydrogène, c'est à dire une transformation des polymères en espèces moins associées.

Par ailleurs, en l'absence d'autoassociation, une élévation de température diminue l'intensité de la bande libre ν_{OH} d'un silanol très dilué dans le tétrachlorure de carbone.

Avec HUGHES, MARTIN et COGGESHALL⁽⁷⁰⁾ et les auteurs cités ci-dessus^(43, 91), nous admettons que le coefficient d'extinction molaire maximum ϵ^{Max} varie avec la température (ϵ^{Max} est évidemment corrigé de la dilatation du CCl_4 en fonction de la température). Plusieurs hypothèses sont avancées pour tenter d'interpréter ce phénomène :

a) On peut attribuer ces variations de ϵ^{Max} à celles de la "largeur naturelle" des bandes en phase condensée ; cette dernière évolue avec la température de telle sorte que ϵ^{Max} diminue lorsque la température croît (effet Doppler⁽¹²⁷⁾). Il est certain qu'une étude des intensités intégrées A ($A = Cte \cdot \Delta\nu_{1/2} \cdot \ln(I_0/I^{Max})$) de la bande libre ν_{OH} aurait été plus significative que la mesure des ϵ^{Max} .

b) L'existence de deux sortes de rotamères (forme éclipsée et forme en opposition)^(32, 109) permet une interprétation (figure ci-dessous).



H' forme éclipsée

H forme en opposition

Nous aurions alors deux coefficients d'extinction molaire ϵ^{Max} éclipsée et ϵ^{Max} opposition.

Une élévation de température permettrait de franchir la barrière de potentiel et de transformer la forme en opposition, la plus stable et la plus probable, en forme éclipsée ; ceci aurait pour effet d'élargir la bande et par voie de conséquence de diminuer ϵ^{Max} somme de ϵ^{Max} opposition et ϵ^{Max} éclipsée.

Si l'angle SiOH est grand, la barrière à la rotation interne doit être faible.

3 - Influence du solvant et de la pression.

Solvant et pression sont des variables qui modifient les spectres I.R. des substances associées.

SAUMAGNE⁽¹²⁴⁾ a noté les variations spectrales des vibrations de valence $\nu(\text{OH})$ de l'eau dans divers solvants. Il conclut que plus le solvant est "inerte", plus la fréquence ν_{OH} libre de l'entité monomère tend vers la fréquence du gaz.

SHISHKIN et NOVAK⁽¹³³⁾ ont étudié les spectres I.R. de plusieurs alcools en solution dans CCl_4 à des pressions allant jusqu'à 3200 Kg/cm^2 , FISHMAN et DRICKAMER⁽⁴⁵⁾, le butanol à des pressions de l'ordre de 12 atmosphères. Ils ont tous trouvé que la fréquence de valence ν_{OH} du monomère diminue lorsque la pression augmente. L'effet de pression est faible ; il peut être négligé lorsque les mesures sont effectuées à la pression atmosphérique. Par ailleurs, nous avons utilisé toujours le même solvant, le tétrachlorure de carbone, afin que l'effet dû au solvant puisse être considéré à peu près identique, quel que soit le silanol.

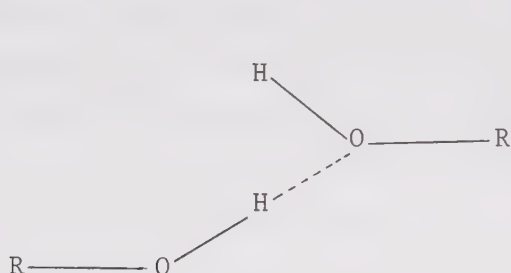
II - STRUCTURE DES ESPECES LIEES -

L'étude de la structure des alcools a été le sujet de nombreux travaux dont la majeure partie a été réalisée par spectroscopie I.R.. MECKE et ses collaborateurs^(80, 83, 105) travaillant sur les modes de vibration ν_{OH} de valence (fondamentale et harmoniques) ont montré l'existence d'équilibres chimiques entre les différentes espèces liées.

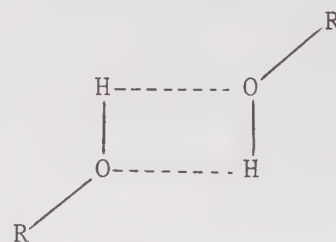
Tous les auteurs sont d'accord pour admettre qu'une solution d'un alcool dans un solvant non polaire tel le CCl_4 , est constituée par diverses espèces liées en équilibre entr'elles et avec l'entité "monomère".

Toutefois, il y a controverse au sujet de la taille, de la forme et de l'ordre des espèces liées. (dimère, trimère...). STAVELEY et TAYLOR⁽¹³⁹⁾, par des mesures de viscosité, concluent à une absence de dimères, mais leurs résultats ont été obtenus à partir de concentrations relativement élevées (0,1 à 0,2 mole par litre à $t = 20^{\circ}\text{C}$) ; à ces concentrations, il est aisé de montrer par infra-rouge que les bandes d'absorption des polymères, très larges masquent celles des dimères. De nombreux auteurs^(28, 67, 74, 82, 92) ont conclu à l'existence de dimères, mais les résultats des constantes de dimerisation obtenues varient notablement pour un même corps ; ceci n'est pas surprenant car il est très difficile d'obtenir une concentration appréciable d'une espèce liée sans interférence avec d'autres espèces.

Pour des solutions d'alcool très diluées dans le tétrachlorure de carbone, on peut admettre que l'autoassociation se limite à des équilibres monomère-dimère. Il y a deux équilibres possibles, car la molécule d'alcool possède un site accepteur : l'oxygène, et un site donneur : l'hydrogène. Nous pouvons envisager une forme ouverte et une forme cyclique (voir schémas ci-dessous).



dimère ouvert



dimère cyclique

Il y a même désaccord sur la structure des dimères : dans des solutions de méthanol : KRESTCHMER et WIEBE⁽⁸²⁾ concluent à l'existence de dimères ouverts tandis que PRIGOGINE⁽¹¹³⁾ et LIDDEL et BECKER⁽⁹²⁾ trouvent une majorité de dimères cycliques.

De nombreux auteurs^(36, 92, 101, 136) ont émis l'hypothèse que les vibreurs OH, en bout de chaîne des multimères ouverts, perturbés seulement sur l'atome d'oxygène par la liaison intermoléculaire absorbent à la même fréquence que les monomères.

Pour confirmer cette attribution, nous donnons quelques arguments : le complexe acide trichloracétique - alcool est fort⁽¹⁴⁴⁾ et pourtant la formation d'une liaison hydrogène forte, ne perturbe la fréquence de l'alcool

que de 20 cm^{-1} environ ; pour les liaisons hydrogène plus faibles, les perturbations seront négligeables. La fréquence d'absorption ν_{OH} des phénols est sensiblement la même quelle que soit leur acidité.

Nous supposons que le vibreur OH libre du dimère ouvert vibre à la même fréquence que celui de l'entité monomère ; un dimère ouvert aura une contribution à la "bande libre" du monomère.

III - MODIFICATION DE LA VIBRATION DE DEFORMATION δ_{OH} -

Cette bande de vibration, à 1074 cm^{-1} en infra-rouge de gaz, est perturbée par les liaisons hydrogène, un épaulement large apparaît à 1130 cm^{-1} dans le spectre du produit pur.

Nous ne distinguons pas les entités des divers polymères qui vibrent tous à des fréquences très voisines. La dilution dans un solvant inerte efface progressivement cette bande large au profit de la raie du monomère à 1074 cm^{-1} .

TANAKA et ses collaborateurs⁽¹⁴²⁾ ont étudié l'influence des liaisons hydrogène sur la vibration de déformation du méthanol.

IV - HYPOTHESES D'ATTRIBUTION DE LA RAIE à 145 cm^{-1} -

Cette bande d'absorption, faible et dépolarisée en Raman, apparaît en infra-rouge liquide à 150 cm^{-1} environ. Elle est absente dans le spectre de gaz.

Deux hypothèses sont analysées pour son attribution.

1 - Vibration de torsion OH.

La deutération ne la déplace pratiquement pas (2 à 3 cm^{-1}) mais les torsions étant faiblement influencées par un effet isotopique^(47 b), cette hypothèse ne doit pas être rejetée. Un argument renforce l'hypothèse de cette attribution ; sa fréquence de vibration est basse, le niveau fondamental est peuplé et elle peut donner des combinaisons, c'est ce que nous observons sur le document expérimental : $615 + 145 = 760 \text{ cm}^{-1} \simeq 754 \text{ cm}^{-1}$.

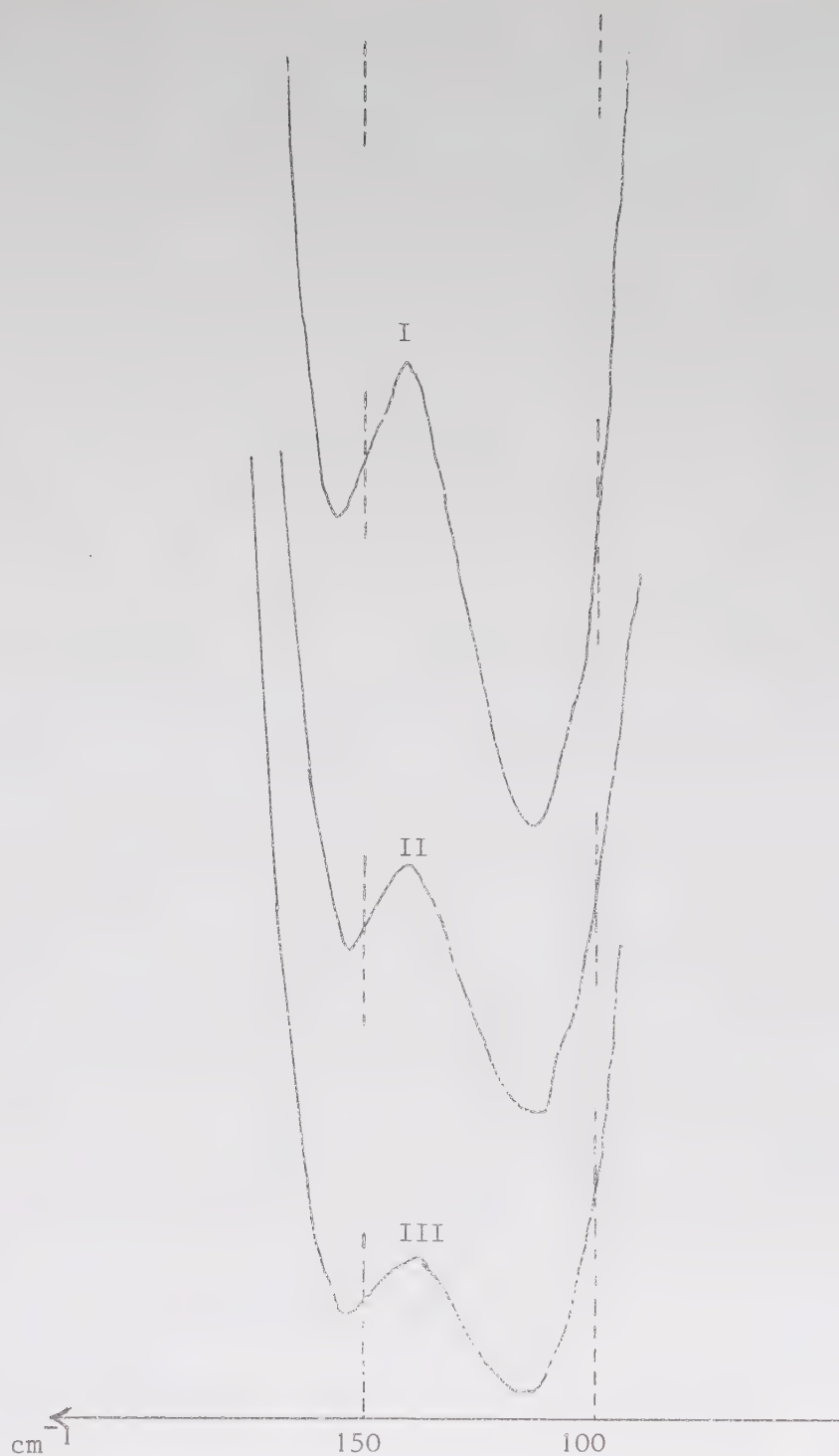
2 - Vibration d'une "cage", formée par plusieurs molécules de silanol. Cet édifice moléculaire serait identique à celui mis en évidence dans l'eau par WALRAFEN^(145, 146).

Plusieurs faits confirment cette hypothèse :

- Elle n'apparaît pas en infra-rouge à l'état gazeux, cette structure labile n'existe pas dans cet état.

- Une élévation de température diminue notablement cette bande qui retrouve son intensité première, lorsque la température initiale se rétablit. Un accroissement de température brise les entités "cage". Ce phénomène est visible en spectrométrie Raman (figure I₂₀).

- Cette bande de vibration est visible sous forme d'épaulement à la même fréquence dans le spectre Raman du triéthylsilanol $(C_2H_5)_3SiOH$.



- Figure I₂₀ -

Evolution de la bande de vibration de la "cage" du $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$
 en fonction de la température en spectrométrie Raman

Légende

I 0 10°C

II 0 25°C

III 0 40°C

C O N C L U S I O N

L'accord des résultats théoriques et expérimentaux des écarts $\Delta\nu_{PR}$ de la bande de vibration ν_{OD} du $(CH_3)_3SiOD$ montre que l'angle $SiOH$ dans les silanols est plus grand que dans les alcools, cette constatation, nous sera très utile dans l'étude de l'autoassociation et de la complexation des silanols tertiaires.

Le calcul des fréquences à priori apporte quelques renseignements pour une attribution plus correcte. Dans la région des basses fréquences (δ_{SiC_3} , ρ_{SiC_3} , τ_{CH_3} et τ_{OH}), et à un degré moindre dans le domaine spectral de balancement des méthyles ($750-900\text{ cm}^{-1}$), un doute subsiste. L'étude des composés deutérés $(CD_3)_3COH$ et $(CD_3)_3COD$, et un raffinement du calcul permettraient une attribution plus rationnelle.

L'analyse détaillée des bandes de vibration de valence ν_{OH} montre que les bandes larges des polymères n'interfèrent pas avec celle du monomère, comme c'est le cas pour les bandes de déformation δ_{OH} ; c'est la raison pour laquelle nous choisirons la bande ν_{OH} pour les études d'autoassociation et de complexation des silanols dans les parties suivantes de ce travail.

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE DE L'AUTOASSOCIATION DE SILANOLS TERTIAIRES

EN SOLUTION DILUEE DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE

PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE ET RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

C H A P I T R E I

RAPPELS SUR LA SIGNIFICATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

I - ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS -

Le potentiel chimique du constituant i d'une solution réelle s'exprime toujours par

$$\mu_i = \text{Cte} + RT \text{ Log } a_i$$

où a_i représente l'activité du constituant i (analogue à la fugacité f_i pour les mélanges gazeux). On définit aussi le coefficient d'activité γ_i par

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad \text{soit} \quad a_i = \gamma_i x_i$$

x_i est la fraction molaire du constituant i

$$\mu_i = \text{Cte} + RT \text{ Log } \gamma_i x_i$$

Les solutions réelles peuvent se comporter de façon idéale. On distingue alors :
- les solutions parfaites, elles se comportent de façon idéale dans tout le domaine de concentration, $\gamma_i = 1$ et $\text{Cte} = \mu_i^0$, potentiel chimique du constituant i à l'état pur.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \text{ Log } x_i$$

Pour ces solutions le constituant i obéit à la loi de RAOULT.

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i \quad \text{avec} \quad P_i = \text{pression de vapeur du constituant } i \text{ dans la solution}$$

$$P_i^0 = \text{pression de vapeur du constituant } i \text{ à l'état pur}$$

— Les solutions infiniment diluées tendent vers l'idéalité, le coefficient d'activité γ_i reste constant

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \text{Log } x_i$$

Pour ces solutions le solvant obéit à la loi de RAOULT alors que le soluté obéit à la loi de HENRY.

$$P_i = k_i \cdot x_i \quad k_i = \text{constante de HENRY}$$

Pour les solutions réelles, il faut généralement choisir une convention qui unifie la définition des γ_i . On définit un état standard pour lequel l'activité est égale à 1, il dépend de l'état de référence choisi.

a) le système de référence est le corps pur

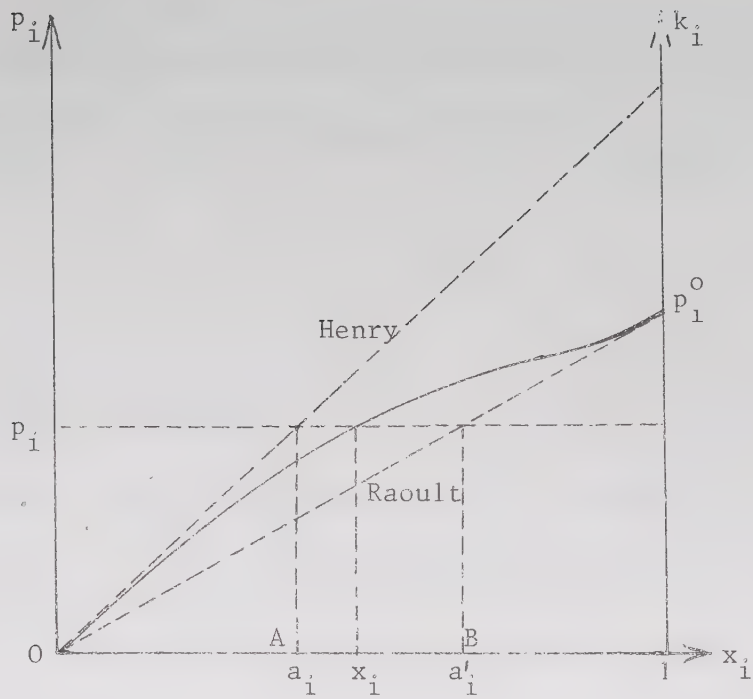
On tend vers l'idéalité ($\gamma'_i \rightarrow 1$) pour $x_i \rightarrow 1$ c'est à dire lorsque le constituant i est à l'état pur. Il obéit à la loi de RAOULT.

$$P_i = a'_i P_i^0 \quad \text{avec} \quad a'_i = \gamma'_i x_i$$

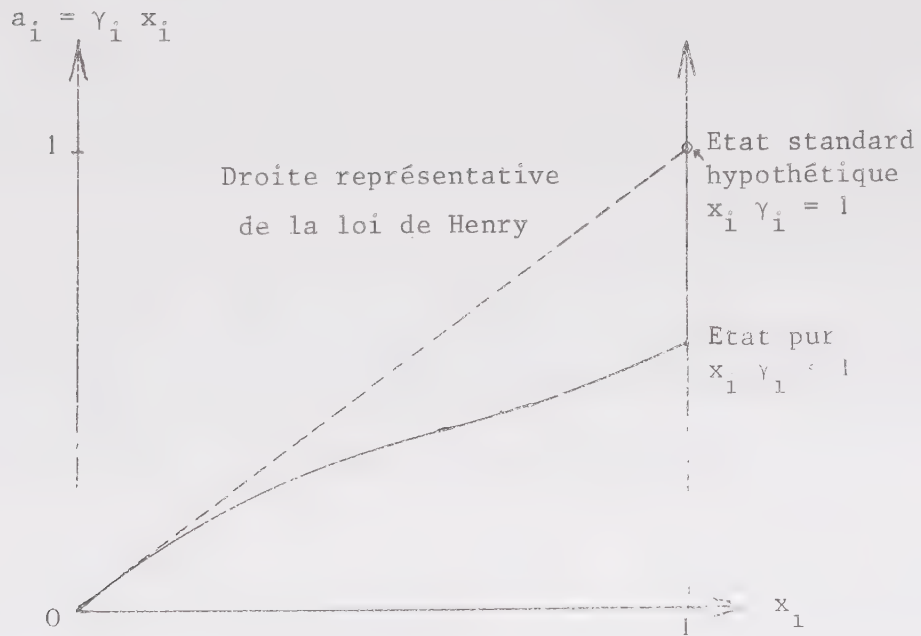
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \text{ Log } \gamma'_i x_i \quad \text{où } \mu_i^0 = \text{potentiel chimique du constituant } i \text{ à l'état pur.}$$

Dans ce cas l'état standard est aussi le corps pur et

$$\gamma'_i = \gamma'_i x_i = 1$$



A - Variations de p_i avec x_i .



B - Variations de a_i avec x_i .

- Figure II₁ -

Figures représentant les écarts aux lois de HENRY et RAOULT

b) Le système de référence est la solution infiniment diluée

On tend vers l'idéalité ($\gamma_i \rightarrow 1$) pour $x_i \rightarrow 0$. Le constituant i obéit à la loi de HENRY.

$$P_i = k_i a_i \quad \text{avec } a_i = \gamma_i x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log \gamma_i x_i \quad \text{mais } \mu_i^0 \text{ n'a pas de signification physique évidente.}$$

Pour des solutions à écarts positifs (cas de la figure II₁) où $k_i > p_i^0$ l'activité $a_i = 1$ ne peut être atteinte et l'état standard est hypothétique. Il est défini par extrapolation de la loi de HENRY.

C'est donc un état imaginaire possédant à la fois les propriétés de l'état pur et de l'état infiniment dilué.

II - GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE L'EQUILIBRE $A + D \rightleftharpoons C$

L'équilibre de formation d'un complexe par association d'un donneur D et d'un accepteur A de protons dissous dans un solvant inerte,



implique la relation suivante entre les potentiels chimiques des constituants

$$\mu_C = \mu_A + \mu_D$$

Nous nous plaçons dans l'hypothèse des solutions idéales associées. Le potentiel chimique des constituants à l'équilibre s'exprime par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log \gamma_i x_i$$

γ_i reste constant dans un certain domaine de concentration et le nombre total de moles à l'équilibre est très peu différent de celui de départ. On a donc :

$$\mu_C^o - \mu_D^o - \mu_A^o = -RT \text{ Log } \frac{x_C}{x_A \cdot x_D} \cdot \frac{\gamma_C}{\gamma_A \cdot \gamma_D} = -RT \text{ Log } k_a$$

on calcule pour cet équilibre les variations des grandeurs thermodynamiques suivantes :

$$k_a = \frac{x_C}{x_A \cdot x_D} \cdot \frac{\gamma_C}{\gamma_A \cdot \gamma_D}$$

$$\Delta G = - RT \text{ Log } k_a$$

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \text{ Log } k_a}{d T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

L'état standard est défini de façon différente suivant l'état de référence choisi.

Les variations des grandeurs thermodynamiques n'ont pas la même signification dans les deux systèmes de référence adoptés.

A - LE SYSTEME DE REFERENCE EST L'ETAT PUR -

Les grandeurs ΔG^* , ΔH^* , ΔS^* correspondent à un ensemble de phénomènes complexes : la rupture de toutes les liaisons hydrogène existant à l'état pur (dimère - trimère - polymère), l'association du donneur avec l'accepteur dans la complexation, la modification des autres forces inter-moléculaires. En accord avec BELLON⁽¹¹⁾ nous admettrons qu'il est impossible de déduire directement de la variation d'enthalpie ΔH^* l'énergie de formation de la liaison hydrogène entre un donneur et un accepteur de protons.

B - LE SYSTEME DE REFERENCE EST LE CONSTITUANT INFINIMENT DILUE -

ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 traduisent la formation de liaisons hydrogène dans un état hypothétique dont la définition permet d'étudier la solution infiniment diluée comme une solution parfaite du constituant i à l'état hypothétique. Ces grandeurs ont une signification plus simple que dans le cas précédent.

Une des propriétés fondamentales des solutions idéales est que la chaleur molaire partielle de dissolution du constituant i dans la solution est nulle

$$\Delta H_i = H_i - H_i^0 = 0 \quad \text{soit } H_i = H_i^0$$

et
$$\Delta H^0 = H_C^0 - H_D^0 - H_A^0 = H_C - H_D - H_A$$

ΔH^0 est la variation d'enthalpie de la réaction $A+D \rightleftharpoons C$ où A , D et C sont à l'état dilué.

ΔH^0 correspond à la formation de liaisons hydrogène entre une mole de donneur et une mole d'accepteur à l'état infiniment dilué.

L'expression de ΔS ne permet pas d'en donner une signification simple, BELLON⁽¹¹⁾ a démontré que cette grandeur rend compte de la modification des nombres d'orientation et des états internes lorsque l'on passe du système d'une mole A et d'une mole B infiniment diluées dans un solvant à une mole C infiniment diluée.

$$K_a = \frac{a_C}{a_A \cdot a_D} = \frac{x_C}{x_A \cdot x_D} \cdot \frac{\gamma_C}{\gamma_A \cdot \gamma_D} = K_x \cdot \frac{\gamma_C}{\gamma_A \cdot \gamma_D}$$

K_a dépend du solvant utilisé.

Dans ce travail toutes les solutions sont suffisamment diluées pour admettre que les coefficients d'activité sont peu différents de l'unité.

Ainsi $K_x = \frac{x_C}{x_A \cdot x_D}$, directement accessible par l'expérience, est à K_a .

On utilise parfois la grandeur $K_c = \frac{C_C}{C_A \cdot C_D}$; où C_A , C_D et C_C sont les concentrations en mole/l proportionnelles aux fractions molaires. Les constantes K_x et K_c sont donc égales à un facteur constant près.

La connaissance de K_x à différentes températures permet le calcul des variations standards des fonctions d'état H , S et G .

CHAPITRE II

ETUDE DE L'AUTOASSOCIATION DES SILANOLS PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

A notre connaissance il n'existe pas de mesures de constante de dimérisation de silanols en solution diluée dans un solvant inerte.

En spectrométrie infra-rouge, nous exposons une méthode de calcul dérivée de celle de LIDDEL et BECKER⁽⁹²⁾,

Nous étudions plus particulièrement le triéthylsilanol à cause de sa solubilité parfaite dans le tétrachlorure de carbone et de sa stabilité relativement grande⁽¹³⁸⁾; le triphenylsilanol est un solide très peu soluble dans ce solvant et le triméthylsilanol se décompose par catalyse acide ou basique avec élimination d'une molécule d'eau et formation d'hexaméthylcyclotrioxane⁽³⁹⁾, son étude requiert des manipulations plus délicates.^(25a, 60)

I - METHODES DE CALCULS DES CONSTANTES DE DIMERISATION

POURCENTAGES D'AUTOASSOCIATION -

A - METHODE DE LIDDEL ET BECKER⁽⁹²⁾ -

Tous ces calculs ont été effectués à partir de l'absorbance de la bande dite libre c'est à dire due aux hydroxyles des monomères et des "bouts de chaîne".

1 - Hypothèse : le dimère a une structure cyclique.

L'absorbance de la bande du monomère s'écrit :

$$D = \epsilon_m^0 \cdot C_m \cdot l \quad C_m = \text{concentration en monomère}$$

Nous définissons pour cette même bande ϵ_m de façon à vérifier la relation

$$D = \epsilon_m \cdot C \cdot l \quad C = \text{concentration totale en alcool}$$

$$\epsilon_m^0 \cdot C_m = \epsilon_m \cdot C$$

$$\epsilon_m = \epsilon_m^0 \frac{C_m}{C} \quad \text{avec } C = C_m + 2C_d + 3C_t + \dots$$

Nous supposons que la solution obéit aux lois des solutions idéales associées. Pour ces solutions diluées, les concentrations C exprimées en mole/l sont proportionnelles aux fractions molaires ; les grandeurs K_x et K_c sont proportionnelles.

$$k_d = \frac{C_d}{(C_m)^2} \quad \text{et} \quad k_t = \frac{C_t}{(C_m)^3}$$

En portant les valeurs de C_d et C_t dans l'expression de ϵ_m , on obtient :

$$\epsilon_m = \frac{\epsilon_m^0}{C} (C - 2k_d C_m^2 - 3k_t C_m^3 \dots)$$

En négligeant les termes au delà de C_m^3 et en faisant l'approximation que $C_m \approx C$ (justification faite par BONO⁽¹⁶⁾ aux faibles concentrations) il résulte :

$$\epsilon_m = \frac{\epsilon_m^0}{C} (C - 2k_d C^2 - 3k_t C^3)$$

$$\epsilon_m = \epsilon_m^0 (1 - 2k_d C - 3k_t C^2)$$

Différencions ϵ_m par rapport à C

$$\frac{d\epsilon_m}{dC} = \epsilon_m^0 (-2k_d - 6k_t C)$$

la limite de cette dérivée lorsque $C \rightarrow 0$ permet de calculer k_d

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{d\epsilon_m}{dC} \right) = -2k_d \epsilon_m^0$$

d'où

$$k_d = - \frac{1}{2 \epsilon_m^0} \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{d\epsilon_m}{dC} \right)$$

Pour déterminer la constante de dimérisation, il suffit donc de tracer la courbe ϵ_m en fonction de C et d'en déduire la pente de la tangente pour $C = 0$

Une méthode analogue consiste à construire la courbe

$$C \left(\frac{\epsilon_m}{\epsilon_m^0} \right)^2 \quad \text{en fonction de} \quad \left(1 - \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m^0} \right)$$

la tangente en un point à cette courbe a pour pente p

$$p = \frac{d \left[C \left(\frac{\epsilon_m}{\epsilon_m^0} \right)^2 \right]}{d \left(1 - \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m^0} \right)} = \frac{\frac{1}{\epsilon_m^0} d(C \epsilon_m^2)}{-\frac{1}{\epsilon_m^0} d \epsilon_m} = - \frac{d(C \epsilon_m^2)}{\epsilon_m^0 d \epsilon_m}$$

$$p = - \frac{1}{\epsilon_m^0} \frac{\epsilon_m^2 dC + 2C \epsilon_m d\epsilon_m}{d \epsilon_m} = - \frac{1}{\epsilon_m^0} \left(\epsilon_m^2 \frac{dC}{d\epsilon_m} + 2C \epsilon_m \right)$$

Lorsque C tend vers 0, p tend vers sa valeur limite $(p)_0$

$$(p)_0 = - \frac{1}{\epsilon_m^0} \epsilon_m^{02} \left(\frac{dC}{d\epsilon_m} \right)_0 = - \epsilon_m^0 \left(\frac{dC}{d\epsilon_m} \right)_0$$

d'où
$$\left(\frac{d\epsilon_m}{dC} \right)_0 = - \frac{\epsilon_m^0}{(p)_0} = - 2 k_d \epsilon_m^0$$

et

$$k_d = \frac{1}{2(p)_0}$$

2 - Hypothèse : le dimère a une structure ouverte.

La grandeur ϵ_m de la bande fine caractérise non seulement l'absorption due aux monomères, mais aussi celle des vibrateurs OH non liés des dimères ouverts.

Soit ϵ_m^0 le coefficient d'extinction molaire du monomère à la fréquence $\nu(\text{OH libre})$ et $r\epsilon_m^0$ celui du dimère à la même fréquence, on peut écrire :

$$D = \epsilon_m C l = \epsilon_m^0 C_m l + r \epsilon_m^0 C_d l = \epsilon_m^0 l (C_m + r C_d)$$

d'où
$$\epsilon_m = \frac{\epsilon_m^0}{C} (C_m + r C_d) = \frac{\epsilon_m^0}{C} (C - 2k_d C_m^2 - 3k_t C_m^3 + r k_d C_m^2)$$

$C \approx C_m$ entraîne (hypothèse de BONO⁽¹⁶⁾)

$$\epsilon_m = \epsilon_m^0 (1 + k_d C(r - 2) - 3k_t C^2)$$

$$\frac{d\epsilon_m}{dC} = \epsilon_m^0 \left[k_d (r-2) - 6k_t C \right]$$

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{d\epsilon_m}{dC} \right) = (r - 2) k_d \epsilon_m^0$$

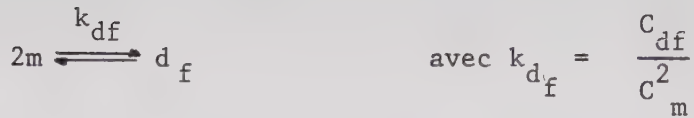
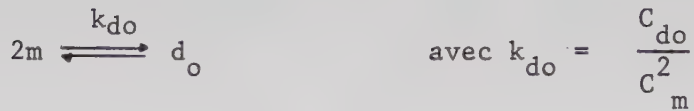
d'où

$$k_d = - \frac{1}{(2-r)\epsilon_m^0} \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{d\epsilon_m}{dC} \right)$$

Pour $r = 1$ la valeur de k_d ainsi trouvée est le double de la valeur déterminée dans le cas de l'hypothèse de dimères fermés.

3 - Hypothèse : les deux espèces dimères ouverts et cycliques coexistent.

Nous avons deux équilibres



$$D = \epsilon_m C \quad 1 = \epsilon_m^o C_m \quad 1 + r \epsilon_m^o C_{do} \quad 1$$

$$\text{Si } r = 1$$

$$\epsilon_m = \frac{\epsilon_m^o}{C} (C_m + C_{do})$$

$$\epsilon_m = \frac{\epsilon_m^o}{C} (C - 2k_{df} C_m^2 - 2k_{do} C_m^2 - 3k_t C_m^3 + k_{do} C_m^2)$$

$$\text{Si } C_m \approx C$$

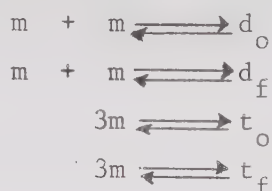
$$\epsilon_m = \epsilon_m^o (1 - 2k_{df} C - k_{do} C - 3k_t C^2)$$

$$\frac{d\epsilon_m}{dC} = \epsilon_m^o (-2k_{df} - k_{do} - 6k_t C)$$

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{d\epsilon_m}{dC} \right) = -\epsilon_m^o (2k_{df} + k_{do})$$

- NOTRE METHODE DE CALCUL -

Soit un donneur de protons ($-OH$, $-NH \dots$) en solution dans le tétrachlorure de carbone. Si le donneur est en solution relativement peu concentrée, nous pouvons nous limiter aux entités "trimères". Nous aurons alors en équilibre les espèces suivantes :



où d_o , d_f , t_o et t_f sont respectivement les dimères ouverts et cycliques les trimères ouverts et fermés.

Soient C la concentration totale en donneur,

C_{OH} la concentration en OH libre et

C_m , C_{do} , C_{df} , C_{to} et C_{tf} les concentrations des différentes espèces à l'équilibre (monomère, dimère ouvert, dimère fermé, trimère ouvert et trimère fermé).

$$C = C_m + 2C_{do} + 2C_{df} + 3C_{to} + 3C_{tf} = C_m + 2C_d + 3C_t \quad (1)$$

$$C_{OH} = C_m + C_{do} + C_{to} \quad (2)$$

avec $C_d = C_{do} + C_{df}$ et $C_t = C_{to} + C_{tf}$

On pose $y = \frac{C_{df}}{C_d}$ $C_{do} = C_d (1-y)$

de l'équation (2) il vient :

$$C_m = C_{OH} - C_{do} - C_{to} = C_{OH} - C_d (1-y) - C_{to} \quad (3)$$

et de l'équation (1)

$$2C_d = C - C_m - 3C_t = C - C_{OH} + C_d (1-y) + C_{to} - 3C_t$$

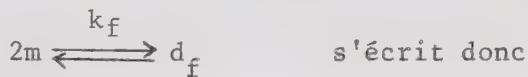
$$(1+y) C_d = C - C_{OH} + C_{to} - 3C_t$$

$$C_d = \frac{C - C_{OH} + C_{to} - 3C_t}{1 + y} \quad (4)$$

et

$$C_m = C_{OH} - \frac{1 - y}{1 + y} (C - C_{OH} + C_{to} - 3C_t) - C_{to} \quad (5)$$

La constante k_f relative à l'équilibre



$$k_f = \frac{C_{df}}{C_m^2} = \frac{yC_d}{C_m^2} = \frac{\frac{y}{1+y} (C - C_{OH} + C_{to} - 3C_t)}{\left[C_{OH} - \frac{1-y}{1+y} (C - C_{OH} + C_{to} - 3C_t) - C_{to} \right]^2}$$

$$k_f = \frac{y(1+y) (C - C_{OH} + C_{to} - 3C_t)}{\left[2C_{OH} + (y-1) C + 3 (1-y) C_t - 2C_{to} \right]^2} \quad (6)$$

Si l'on suppose que les OH bouts de chaîne des polymères vibrent à la même fréquence que les OH des monomères et présentent le même coefficient d'extinction molaire ϵ_m^o (25, 19, 24, 26) et si D est l'absorbance de la bande libre, la loi de BEER LAMBERT s'écrit :

$$D = \epsilon_m^o \cdot C_{OH} \cdot l.$$

Nous définissons le coefficient d'extinction molaire apparent ϵ_m par la relation :

$$D = \epsilon_m C l$$

d'où
$$C_{OH} = \frac{\epsilon_m}{\epsilon_o} C$$

La constante k_f de l'équilibre $2m \rightleftharpoons d_f$ devient :

$$k_f = \frac{y(1+y) \left(C \cdot \frac{\epsilon_m^o - \epsilon_m}{\epsilon_m^o} + C_{to} - 3C_t \right)}{\left[C \left(2 - \frac{\epsilon_m}{\epsilon_o} + y-1 \right) + C_m^3 (3k_t (1-y) - 2k_{to}) \right]^2} \quad (7)$$

avec $k_{to} = \frac{C_{to}}{C_m^3}$ et $k_t = \frac{C_t}{C_m^3}$

a) Calcul des constantes à dilution "infinie" K_o et K_f .

Lorsque C tend vers une valeur nulle, C_m^3 est voisin de C^3 et $\frac{\epsilon_m}{\epsilon_o}$ tend vers l'unité. K_f est donnée par :

$$k_f = \frac{y}{1+y} \cdot \frac{\epsilon_m^o - \epsilon_m}{C \cdot \epsilon_m^o}$$

La courbe $\epsilon_m = f(c)$ admet pour C tendant vers 0, une tangente dont la pente (p) a une valeur non nulle

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\epsilon_m^o - \epsilon_m}{C} \right) = - (p)_o$$

$$K_f = - \frac{y}{1+y} \cdot \frac{(p)_o}{\epsilon_m^o}$$

(8)

De la même façon pour l'équilibre $2m \rightleftharpoons d_o$, nous déterminons une constante thermodynamique K_o

$$k_o = \frac{C_{do}}{C_m^2} = \frac{C_d}{C_m^2} (1-y) = \left(\frac{1-y}{y} \right) k_f$$

$$k_o = - \frac{1-y}{1+y} \frac{(p)_o}{\varepsilon_m^o} \quad (9)$$

Soit k la somme des deux constantes k_o et k_f , c'est aussi la constante de l'équilibre $2m \rightleftharpoons d$

$$k = k_o + k_f = \frac{C_{do} + C_{df}}{C_m^2} = - \frac{1}{1+y} \frac{(p)_o}{\varepsilon_m^o} \quad (10)$$

à l'aide des relations (8,9 et 10), nous construisons le diagramme $k = f(y)$ (figure ci-contre).

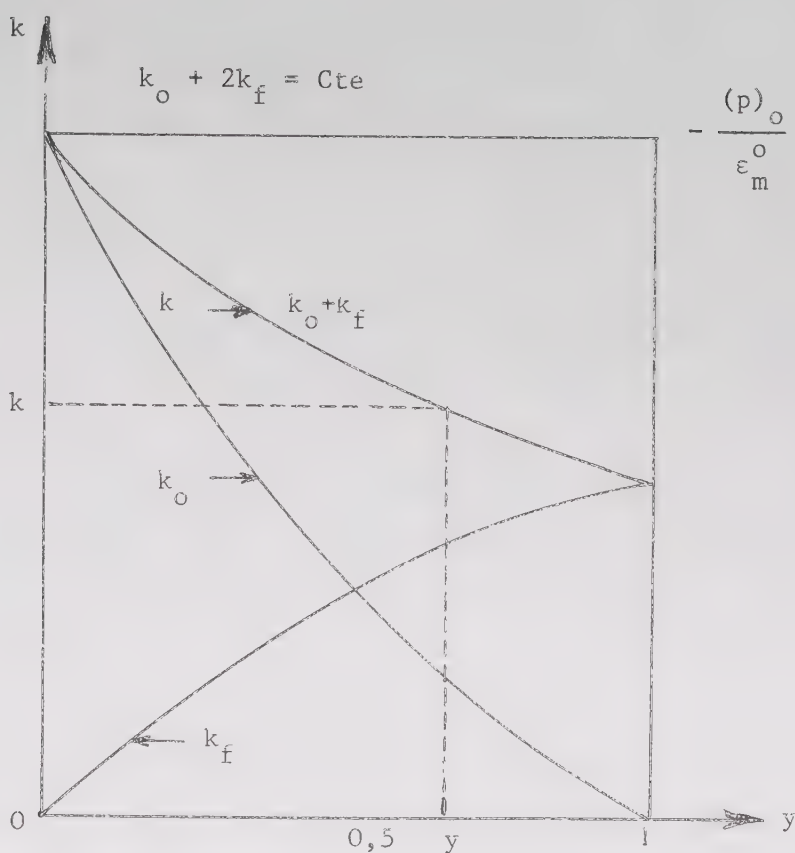
La grandeur $k_o + 2k_f$ est constante quel que soit y

$$k_o + 2k_f = - \frac{(p)_o}{\varepsilon_m^o}$$

Pour une température fixée, k varie entre deux valeurs limites

$$- \frac{(p)_o}{2 \varepsilon_m^o} \quad \text{et} \quad \frac{(p)_o}{\varepsilon_m^o}$$

Diagramme $k = f(y)$



$$k_{o(1/2)} = k_{f(1/2)} = -\frac{1}{3} \frac{(p)_o}{\epsilon_m^o} \quad \text{et} \quad k_{f(o)} = k_{o(1)} = 0$$

$$k_{f(1)} = -\frac{1}{2} \frac{(p)_o}{\epsilon_m^o} \quad \text{et} \quad k_{o(o)} = -\frac{(p)_o}{\epsilon_m^o}$$

Nous ne pouvons déterminer la valeur de y qui caractérise l'équilibre $d_o \rightleftharpoons d_f$, car $(k_o + 2k_f)$ la seule valeur que nous connaissons expérimentalement, est indépendante de y .

La détermination de $k = k_o + k_f$ par une autre technique telle que la cryométrie nous permettrait d'atteindre la valeur de y et par suite les proportions de dimères ouverts et cycliques à l'équilibre.

b) Calcul des constantes à diverses fractions molaires -

A partir des relations (6) et (10) nous exprimons $k = k_{df} + k_{do}$

$$k = \frac{C_d}{C_m^2} = \frac{\frac{1}{1+y} (C - C_{OH} + C_{to} - 3C_t)}{\left[C_{OH} - \frac{1-y}{1+y} (C - C_{OH} + C_{to} - 3C_{to}) - C_{to} \right]^2}$$

$$k = \frac{(1+y) (C - C_{OH} + C_{to} - 3C_t)}{\left[2C_{OH} + (y-1) \cdot C + 3(1-y) C_t - 2C_{to} \right]^2}$$

$$k = \frac{(1+y) \left[C \cdot \frac{\epsilon_m^o - \epsilon_m}{\epsilon_m^o} + C_{to} - 3C_t \right]}{\left[C \left(2 \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m^o} + y-1 \right) + C_m^3 (3k_t (1-y) - 2k_{to}) \right]^2}$$

Soit en fonction des fractions molaires ($x \simeq aC$ voir chapitre III).

$$k_x = \frac{(1+y) \left[x_D^o \frac{\epsilon_x^o - \epsilon_x}{\epsilon_x^o} + x_{to} - 3x_t \right]}{\left[x_D^o \left(2 \frac{\epsilon_x}{\epsilon_x^o} + y-1 \right) + x_m^3 (3k_t (1-y) - 2k_{to}) \right]^2}$$

Lorsque $C \longrightarrow 0$ $x_D^o \simeq x_m$ et $\frac{\epsilon_x}{\epsilon_x^o} \longrightarrow 1$

k_x tend alors vers la valeur

$$k_x = \frac{(1+y) x_D^o \frac{\epsilon_x^o - \epsilon_x}{\epsilon_x^o}}{\left[x_D^o \left(2 \frac{\epsilon_x}{\epsilon_x^o} + y-1 \right) \right]^2} = \frac{(1+y) (\epsilon_x^o - \epsilon_x) \epsilon_x^o}{x_D^o \left[2 x + \epsilon_x^o (y-1) \right]^2} \quad (11)$$

aux faibles fractions molaires, d'après le calcul de BECKER⁽¹⁰⁾

$$\epsilon_x = \epsilon_x^0 \left[1 + 2k_{df} x_D^0 - k_{do} x_D^0 - 3k_t (x_D^0)^2 \right]$$

Lorsque x_D^0 tend vers 0, nous pouvons négliger le terme $(x_D^0)^2$

$$\epsilon_x = \epsilon_x^0 (2 k_{df} - k_{do}) x_D^0 + \epsilon_x^0 \quad (12)$$

Cette relation montre que ϵ_x varie de façon linéaire avec x_D^0 lorsque les seules entités en présence sont des monomères et des dimères.

alors

$$k_x = - \frac{(1+y) (p)_0 \epsilon_x^0}{\left[2 \epsilon_x + \epsilon_x^0 (y-1) \right]^2} \quad (13)$$

avec

$$\frac{\epsilon_x^0 - \epsilon_x}{x_D^0} = - (p)_0$$

pour $y = 1$ c'est à dire quand tous les dimères sont sous forme cyclique la formule devient :

$$k_{(1)} = \frac{(\epsilon_x^0 - \epsilon_x) \epsilon_x^0}{2 x_D^0 \epsilon_x} \quad (14)$$

et pour $y = 0$, c'est à dire quand tous les dimères sont sous forme ouverte

$$k_{(0)} = \frac{(\epsilon_x^0 - \epsilon_x) \epsilon_x^0}{x_D^0 (2 \epsilon_x - \epsilon_x^0)^2} \quad (15)$$

Par cette méthode de calcul nous retrouvons les résultats de LIDDEL et BECKER, elle nous permet en outre de construire un diagramme théorique donnant la variation de $k = k_{do} + k_{df}$ en fonction de $y = \frac{C_{df}}{C_d}$

C - CALCUL THEORIQUE DU POURCENTAGE D'AUTOASSOCIATION -

a) Validité de la loi de BEER-LAMBERT.

La loi de BEER LAMBERT $D = \epsilon_c \cdot C \cdot l$

ϵ_c = coefficient d'extinction molaire rapporté aux concentrations

c = concentration en mole litre⁻¹

l = épaisseur de la cellule en cm.

nécessite la mesure de l'absorbance D de la bande d'absorption vraie. Il faudrait donc utiliser un spectromètre ayant un pouvoir de résolution infini.

Pour les liquides, on admet que les absorbances apparentes sont pratiquement égales aux absorbances vraies lorsque la largeur spectrale de fente du spectromètre n'excède pas le cinquième de la largeur à la demi-intensité de la bande d'absorption (5, 25).

b) Pourcentage d'autoassociation.

Nous pouvons écrire l'équation de BEER-LAMBERT de deux façons :

$$D = \epsilon_c^0 C_{\text{OH libre}} \cdot l$$

$$D = \epsilon_c C_{\text{totale}} \cdot l$$

où ϵ_c^0 et ϵ_c sont les coefficients d'extinction molaire rapportés aux concentrations en mole litre⁻¹.

ϵ_c sera un coefficient d'extinction molaire moyen puisqu'il dépend de la concentration totale C_{tot} .

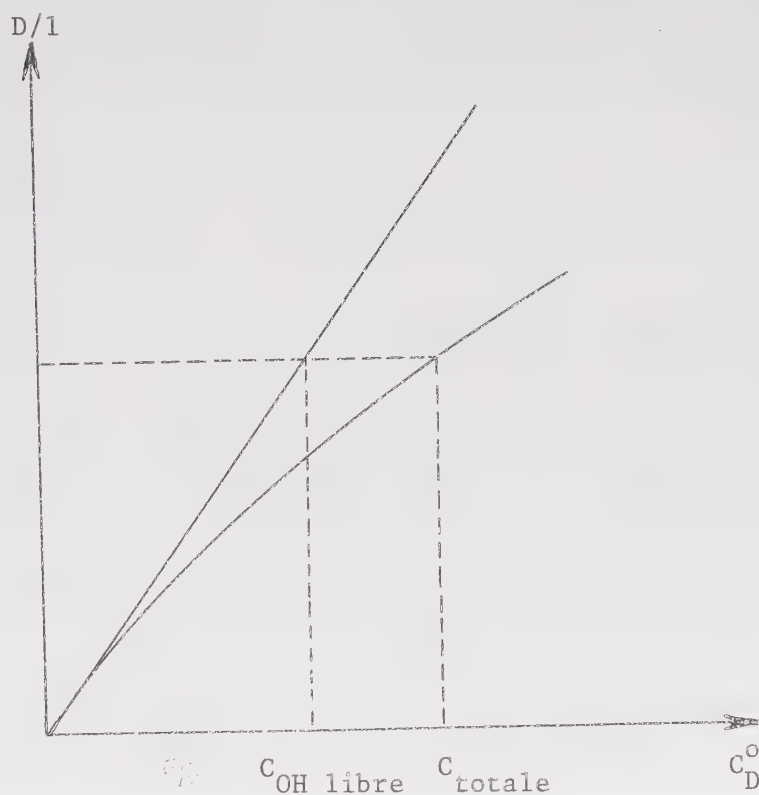
$$C_{\text{tot}} = C_{\text{OH libre}} + C_{\text{OH lié}} \quad (\text{voir figure ci-contre}).$$

$$C_{\text{OH lié}} = C_{\text{tot}} - C_{\text{OH libre}} = C_{\text{tot}} - \frac{\epsilon_c^0}{\epsilon_c} C_{\text{tot}} = C_{\text{tot}} \left(1 - \frac{\epsilon_c^0}{\epsilon_c}\right)$$

$$\frac{C_{\text{OH lié}}}{C_{\text{tot}}} = 1 - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_c^0}$$

Cette quantité définit le pourcentage d'autoassociation.

$$p = 100 \cdot \frac{\varepsilon_c^0 - \varepsilon_c}{\varepsilon_c^0}$$



Variations de D/l en fonction de la concentration C_D^0

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

A - AUTOASSOCIATION DU TRIETHYLSILANOL -

a) Remarque

Les densités des solutions de triéthylsilanol et de tétrachlorure de carbone varient avec la température. Pour pallier cet inconvénient, nous avons choisi comme unités les fractions molaires.

Si l'on néglige le nombre de molécules de donneur devant celui de solvant, la fraction molaire est proportionnelle à la concentration. Soit "a" ce facteur de proportionnalité, à une température définie il est constant dans le domaine des concentrations que nous considérons comme diluées.

$$x = \frac{M_{CCl_4}}{1000 \cdot d_{CCl_4}} \cdot C = a \cdot C \quad (\text{avec } a \approx \frac{1}{10})$$

La relation de BEER LAMBERT $D = \epsilon_c \cdot C \cdot l$ devient

$$D = \epsilon_c \cdot \frac{x}{a} \cdot l = \epsilon_x \cdot x \cdot l \quad \text{avec } \epsilon_x = \frac{\epsilon_c}{a}$$

En solution diluée il existe donc une relation linéaire entre l'absorbance et la fraction molaire.

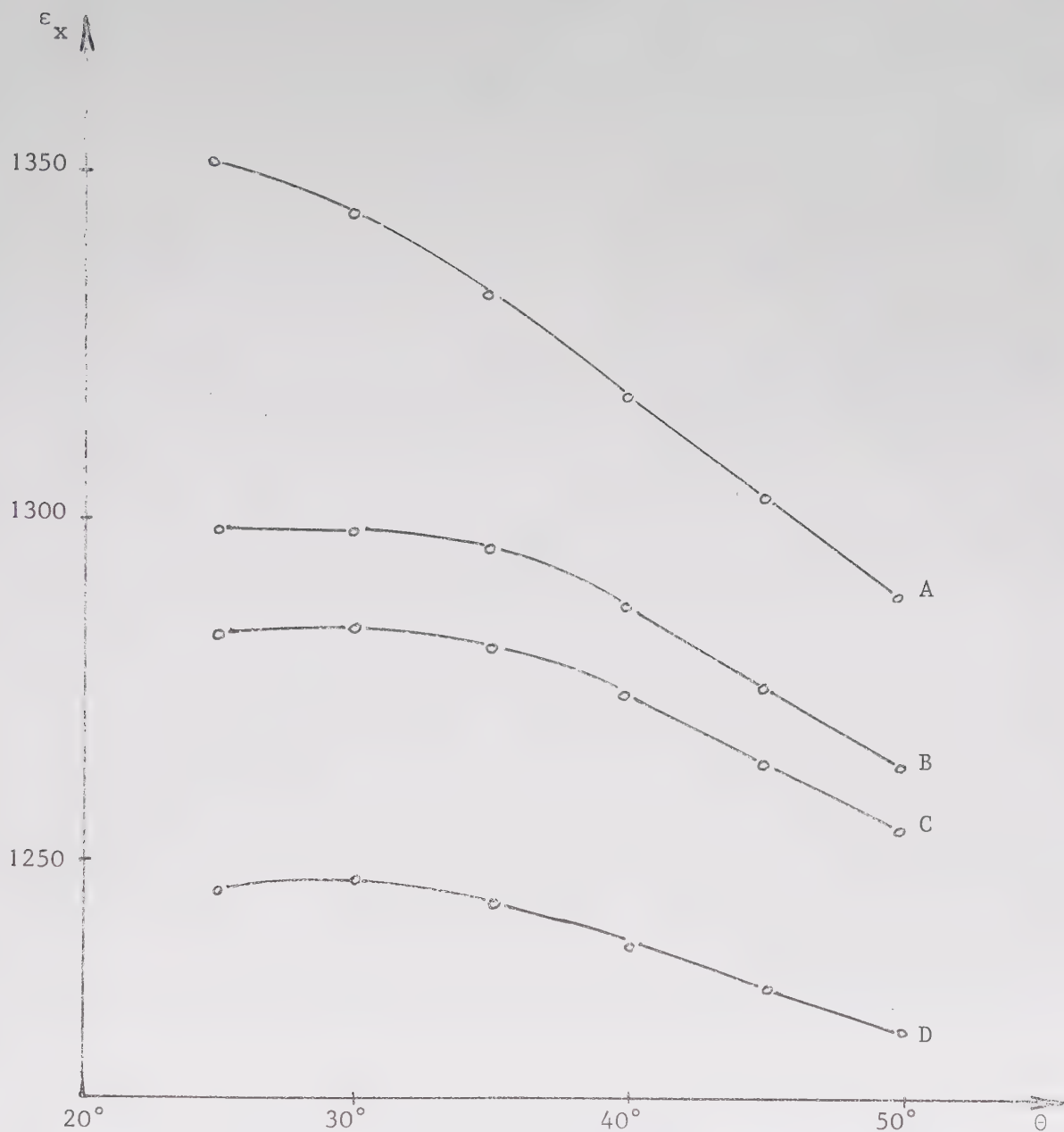
Pour les déterminations des constantes d'autoassociation et de complexation nous utilisons toujours le coefficient d'extinction molaire ϵ_c rapporté aux fractions molaires.

b) Détermination du coefficient d'extinction molaire limite ϵ_x^0

Nous avons étudié, pour plusieurs fractions molaires les variations de $\epsilon_x = \frac{D}{x \cdot l}$ en fonction de la température dans un domaine compris entre 25 et 50°C.

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure II₂. Les résultats numériques sont donnés en appendice afin de ne pas surcharger le texte (tableau II₁).

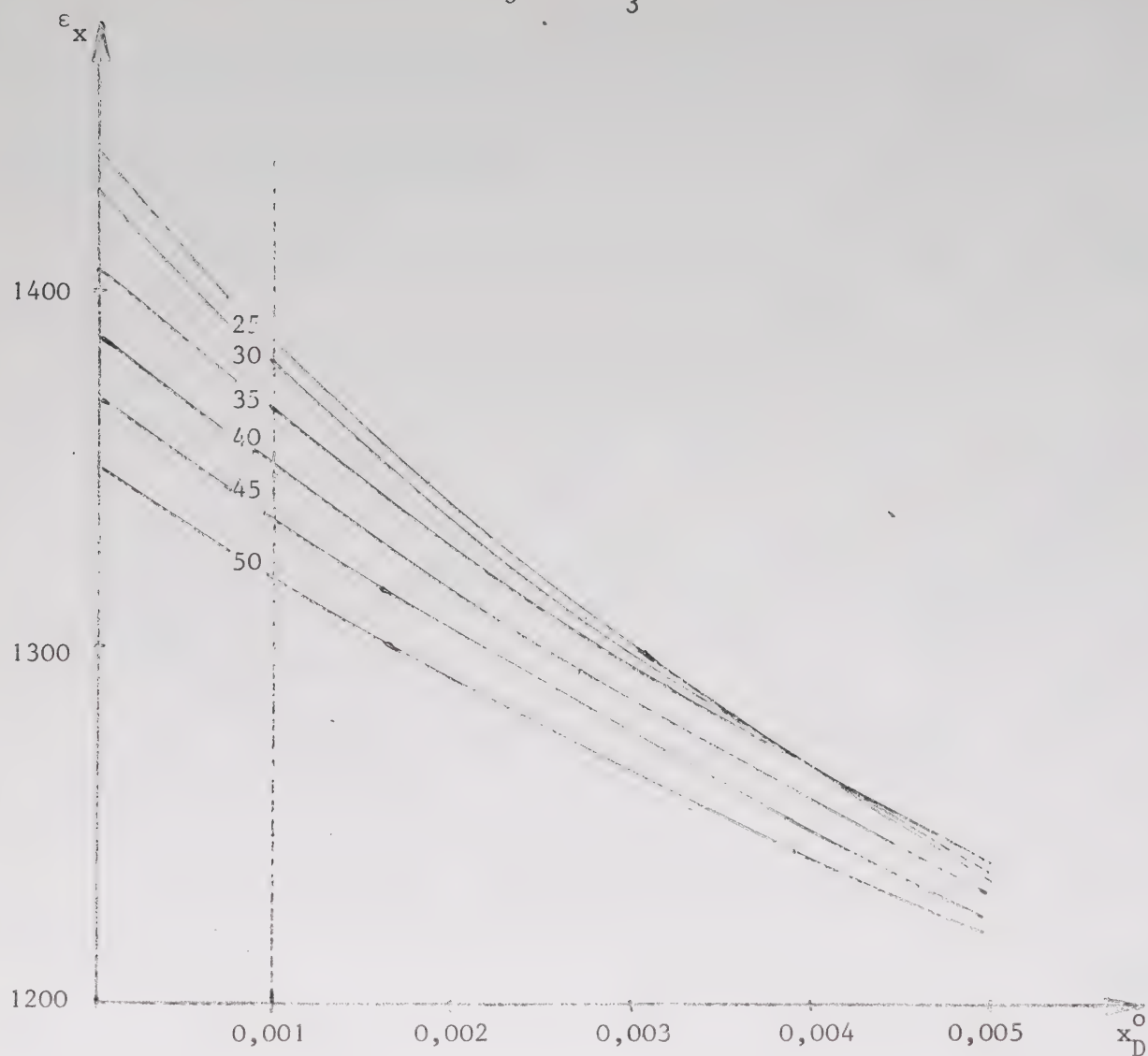
- Figure II₂ -



Variations de ϵ_x coefficient d'extinction molaire de la bande ν_{OH} libre du trithylsilanol en fonction de la température à quatre fractions molaires

<u>Légende</u>	A) $x_D^0 = 0,00192$	$l = 0,223 \text{ cm}$	Appareil utilisé : P.E. 257
	B) $x_D^0 = 0,00291$	$l = 0,153 \text{ cm}$	Solvant : CCl_4
	C) $x_D^0 = 0,00362$	$l = 0,100 \text{ cm}$	
	D) $x_D^0 = 0,00496$	$l = 0,100 \text{ cm}$	

- Figure II₃ -



Isothermes de ϵ_x coefficient d'extinction molaire en fonction
de la fraction molaire initiale x_D^0

Ces courbes nous montrent que la variation de ϵ_x en fonction de la température dépend de deux effets :

- la variation réelle de ϵ_x en fonction de T
- la formation d'entités polymérisées.

Les variations isothermes de ϵ_x en fonction des fractions molaires sont portées sur la figure II₃. Un exemple de tracé de ces courbes est fourni sur la figure II₄ qui appelle deux remarques.

1 - La variation de ϵ_x avec x_D^0 est sensiblement linéaire jusqu'à $x_D^0 = 0,001$. D'après le calcul théorique (formule (12)), ceci prouve l'existence de dimère à l'exclusion de tout polymère d'ordre supérieur en quantité importante dans ce domaine.

2 - Cette courbe passe par la valeur $\epsilon_x^{0'}$ que l'on obtient en traçant la courbe de BEER LAMBERT $\frac{D}{l}$ fonction de x_D^0

La courbe $\frac{D}{l}$ en fonction de x_D^0 ne devrait jamais être rectiligne du fait qu'il existe toujours un équilibre entre monomère et polymère.

L'extrapolation à fraction molaire nulle, par cette technique, donne une valeur ϵ_x^0 supérieure d'environ 2% à celle de $\epsilon_x^{0'}$. La figure II₅ montre les variations de ϵ_x^0 avec la température dans les deux cas (ϵ_x^0 déterminé par extrapolation et $\epsilon_x^{0'}$ calculé par la droite de BEER LAMBERT).

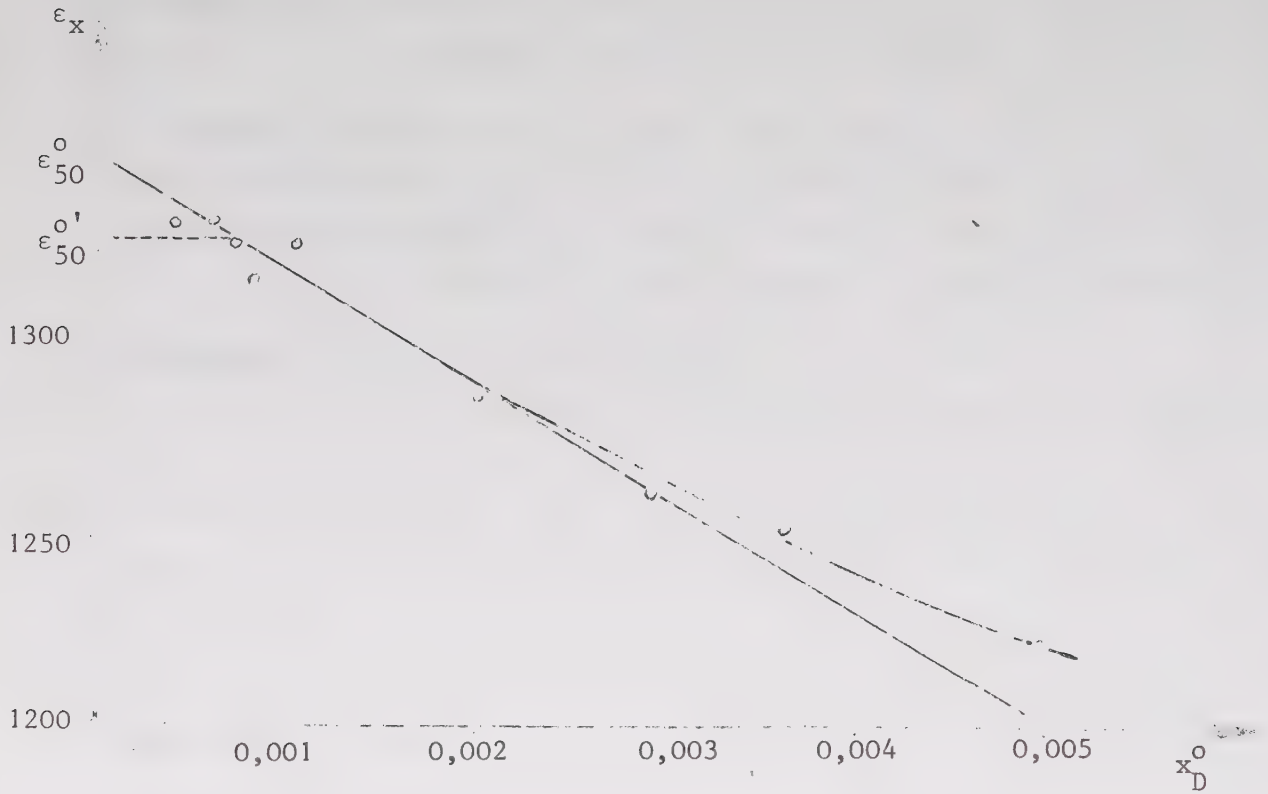
a) Détermination des constantes de dimérisation du triéthylsilanol en extrapolant à fraction molaire nulle et calcul du ΔH de dimérisation.

Lorsque les solutions sont diluées, compte tenu de la relation entre ϵ_c et ϵ_x et de la formule (10) la constante s'écrit :

$$K_x = \frac{x_d}{x_m^2} = - \frac{1}{1+y} \frac{(p)_0}{\epsilon_x^0}$$

avec $y = \frac{x_{df}}{x_d}$ et $(p)_0 =$ pente de la courbe $\epsilon_x = f(x_D^0)$ pour $x_D^0 = 0$

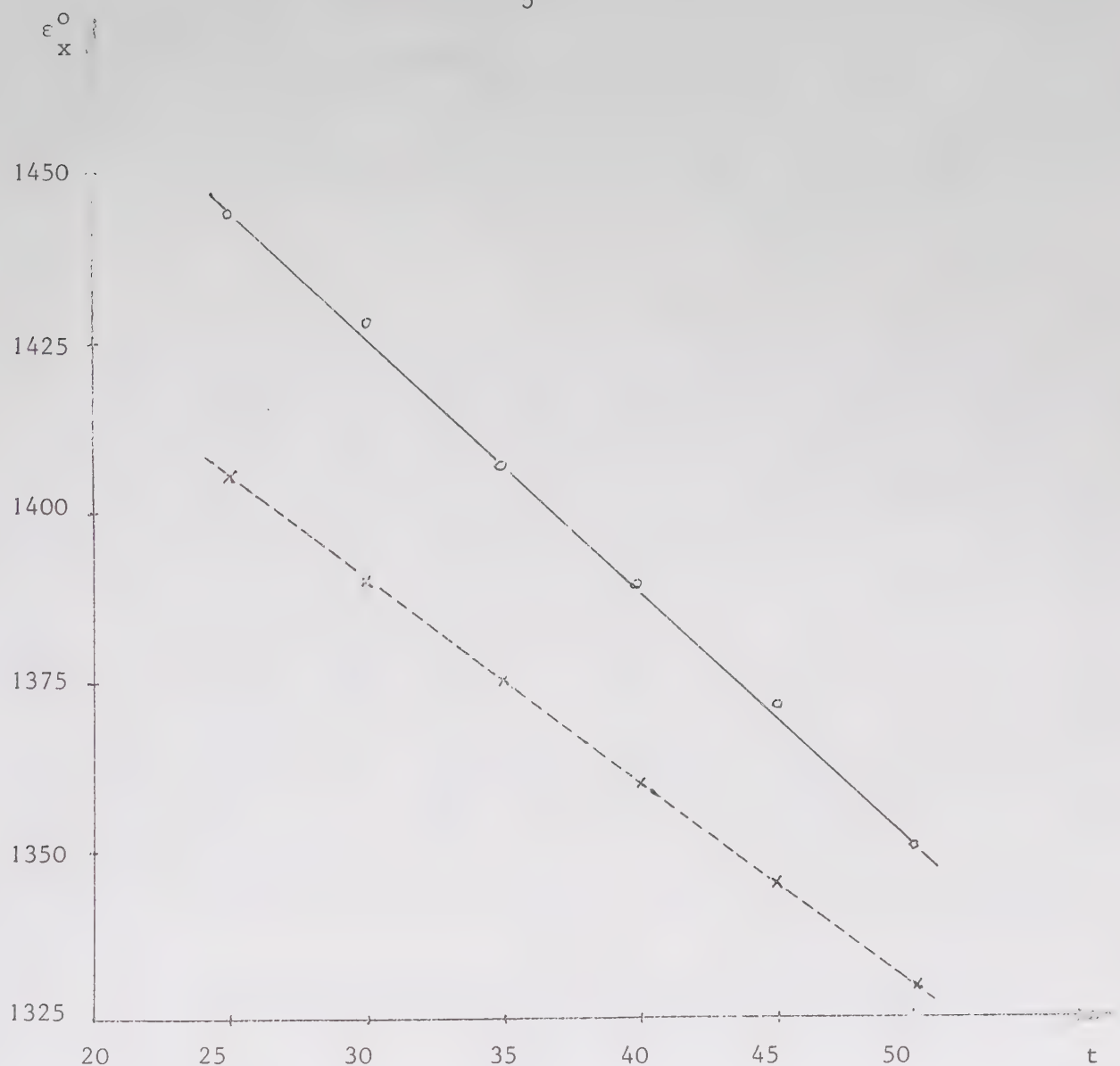
- Figure II₄ -



Exemple de tracé d'un isotherme $\epsilon_x = f(x_D^0)$ pour $t = 50^\circ\text{C}$

Explication de la différence des valeurs obtenues entre ϵ_{50}^0 et $\epsilon_{50}^{0'}$

- Figure II₅ -



Variations de ϵ_x^0 coefficient d'extinction molaire limite
 $(x_D^0 \rightarrow 0)$ en fonction de la température

—○— ϵ_x^0 déterminé par extrapolation

----x---- $\epsilon_x^{0'}$ déterminé par le calcul (BEER LAMBERT)

Les valeurs de $(p)_0$ sont obtenues à l'aide des tangentes à fraction molaire nulle des courbes de la figure II₃.

Sur le tableau II₂, nous avons porté les valeurs numériques désignées par $K_{(0)}^*$ et $K_{(1)}^*$ de la constante K_x en donnant à y les valeurs 1 et 0, c'est à dire en supposant successivement, que tous les dimères sont fermés ($y=1$), ou que tous les dimères sont ouverts ($y=0$).

TABLEAU II-2

θ en °C	ε_x^0	$-(p)_0$	$K_{(0)}^*$	$K_{(1)}^*$
25	1444	54.400	37,67	18,89
30	1428	49.000	34,31	17,16
35	1407	41.200	29,28	14,64
40	1390	37.600	27,05	13,53
45	1371	34.200	24,95	12,48
50	1350	30.000	22,22	11,11

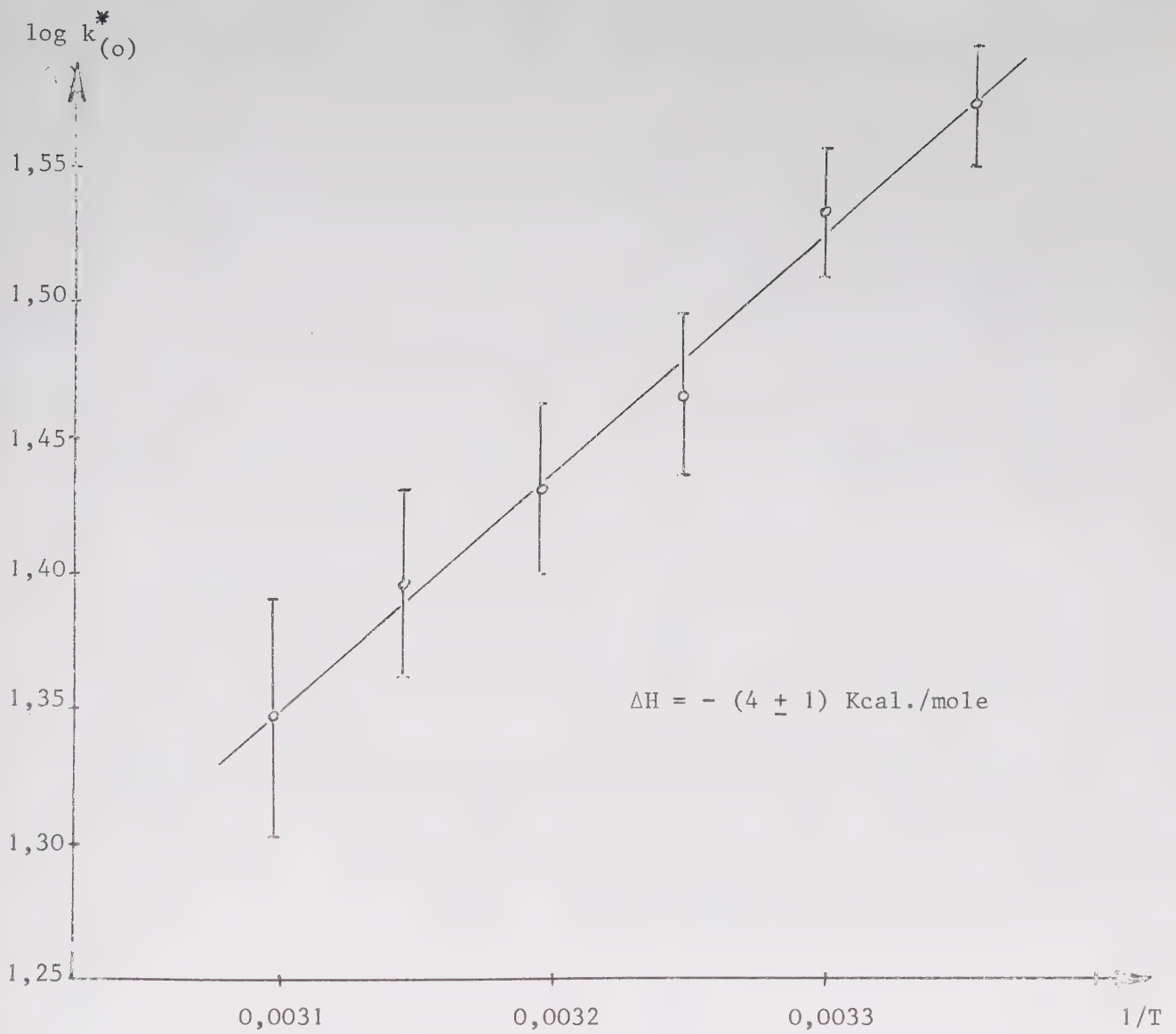
Valeurs des constantes $K_{(0)}^*$ et $K_{(1)}^*$ déterminées à partir
des pentes $-(p)_0 = \frac{\varepsilon_x^0 - \varepsilon_x}{x_D^0}$

- Calcul de l'enthalpie de dimérisation -

Un calcul montre que la variation de y avec la température est négligeable ; de toute façon, le choix d'une valeur quelconque de y ($0 \leq y \leq 1$), s'il modifie la constante K^* , n'affecte pas l'enthalpie de dimérisation ΔH .

La figure II₆ représente les variations de $\log K_0^*$ en fonction de $1/T$. La pente de la droite permet de déterminer la variation d'enthalpie de la réaction.

- Figure II₆ -



Variations de $\log k_{(o)}^*$ en fonction de $1/T$

Détermination de l'enthalpie de dimérisation ΔH de $(C_2H_5)_3SiOH$

Nous trouvons $\Delta H = -4 \text{ Kcal/mole}$

En effet $\log K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{Cte}$, si l'on admet que ΔH reste constant dans le domaine de température considéré.

d) Calcul des constantes de dimérisation à diverses fractions molaires

Nous avons calculé les valeurs numériques de K à diverses fractions molaires, à l'aide de la formule déjà démontrée (13).

$$K = \frac{(1+y) (\epsilon_x^0 - \epsilon_x) \epsilon_x^0}{x_D^0 \left[\epsilon_x^0 (y-1) + 2 \epsilon_x^0 \right]^2}$$

Les calculs ont été effectués d'une part dans l'hypothèse où tout le dimère est ouvert c'est à dire en prenant $y = 0$:

$$K_0 = \frac{(\epsilon_x^0 - \epsilon_x) \epsilon_x^0}{x_D^0 (2 \epsilon_x - \epsilon_x^0)^2}$$

d'autre part en supposant que tout le dimère est fermé, c'est à dire en prenant $y = 1$.

$$K_{(1)} = \frac{(\epsilon_x^0 - \epsilon_x) \epsilon_x^0}{2 x_D^0 \cdot \epsilon_x^2}$$

Les résultats numériques sont portés sur les tableaux suivants II_3 et II_4 .

TABLEAU - II-3 -

θ en °C \ x_D^o	0	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
25	37,67	41,82	46,65	50,79	54,79	57,34
30	34,31	38,58	41,85	44,36	46,53	48,52
35	29,28	31,96	34,50	36,16	39,19	42,02
40	27,05	30,59	32,23	34,04	36,18	37,70
45	24,95	27,46	29,47	32,00	33,70	34,75
50	22,22	24,34	26,42	28,31	29,07	29,54

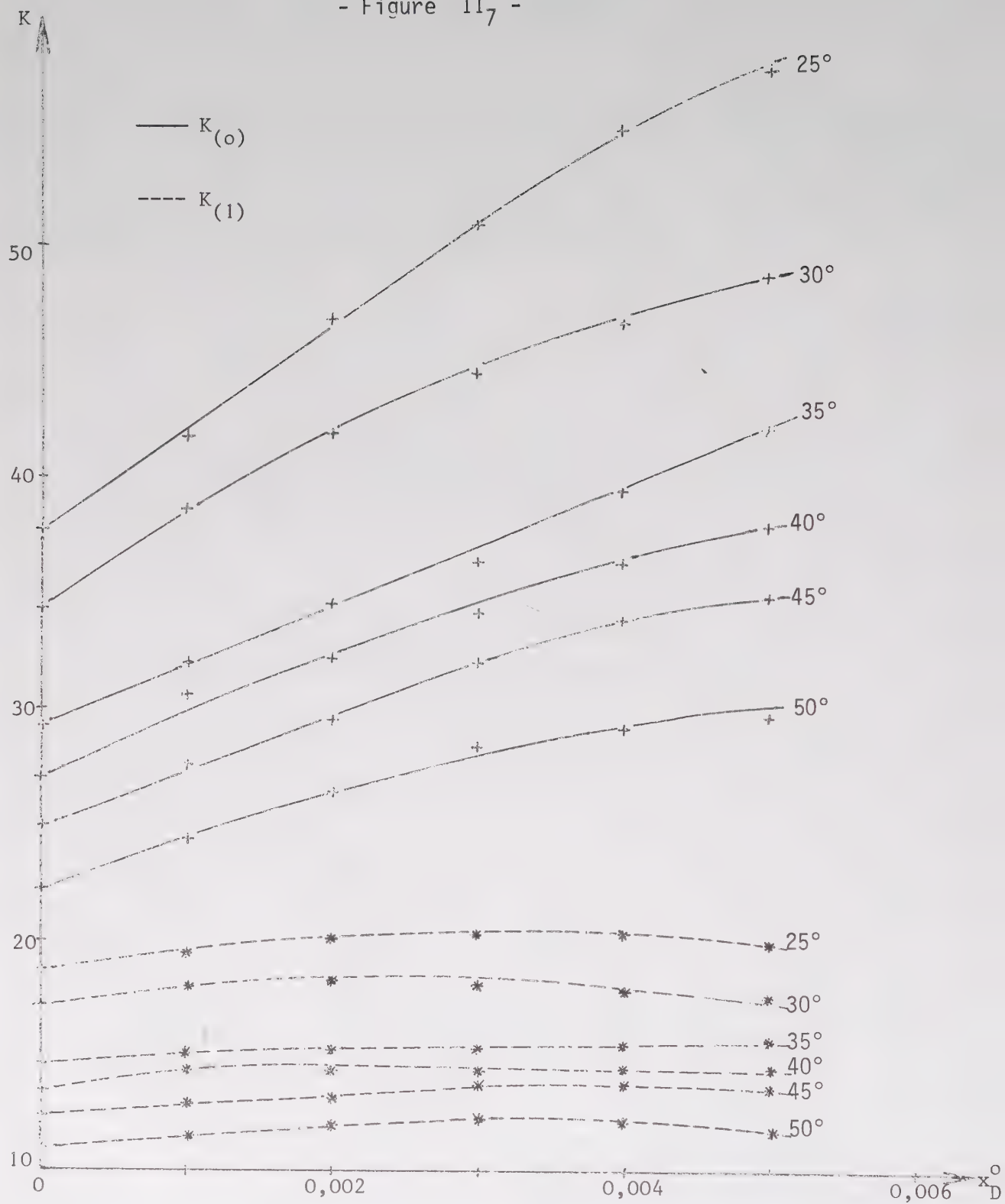
Valeurs numériques de $K_{(0)}$ en fonction des fractions molaires

TABLEAU - II-4 -

θ en °C \ x_D^o	0	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
25	18,84	19,38	19,99	20,16	20,19	19,79
30	17,16	18,00	18,18	18,02	17,76	17,46
35	14,64	15,06	15,31	15,17	15,47	15,63
40	13,53	14,45	14,40	14,41	14,49	14,35
45	12,48	13,04	13,28	13,66	13,67	13,45
50	11,11	11,62	11,95	12,27	12,07	11,79

Valeurs numériques de $K_{(1)}$ en fonction des fractions molaires.

- Figure II₇ -



Variations isothermes de K en fonction de la fraction molaire x_D^0

La figure II₇ représente les variations isothermes de K_1 et K_0 en fonction des fractions molaires x_D^0 en triéthylsilanol. Les isothermes ainsi obtenues tendent évidemment à fraction molaire nulle vers les limites $K_{(0)}^*$ et $K_{(1)}^*$ déjà calculées.

POURCENTAGE D'AUTOASSOCIATION DES TRIMETHYL, TRIETHYL et TRIPHENYLSILANOLS EN SOLUTION DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE -

Le degré d'association intermoléculaire de ces trois silanols a été étudié à la température ambiante ($\Theta \approx 20^\circ\text{C}$) à l'aide d'une cellule à pas variable.

La quantité $P = 100 \cdot \frac{\epsilon_c^0 - \epsilon_c}{\epsilon_c^0}$ déjà démontrée, définit le pourcentage d'autoassociation.

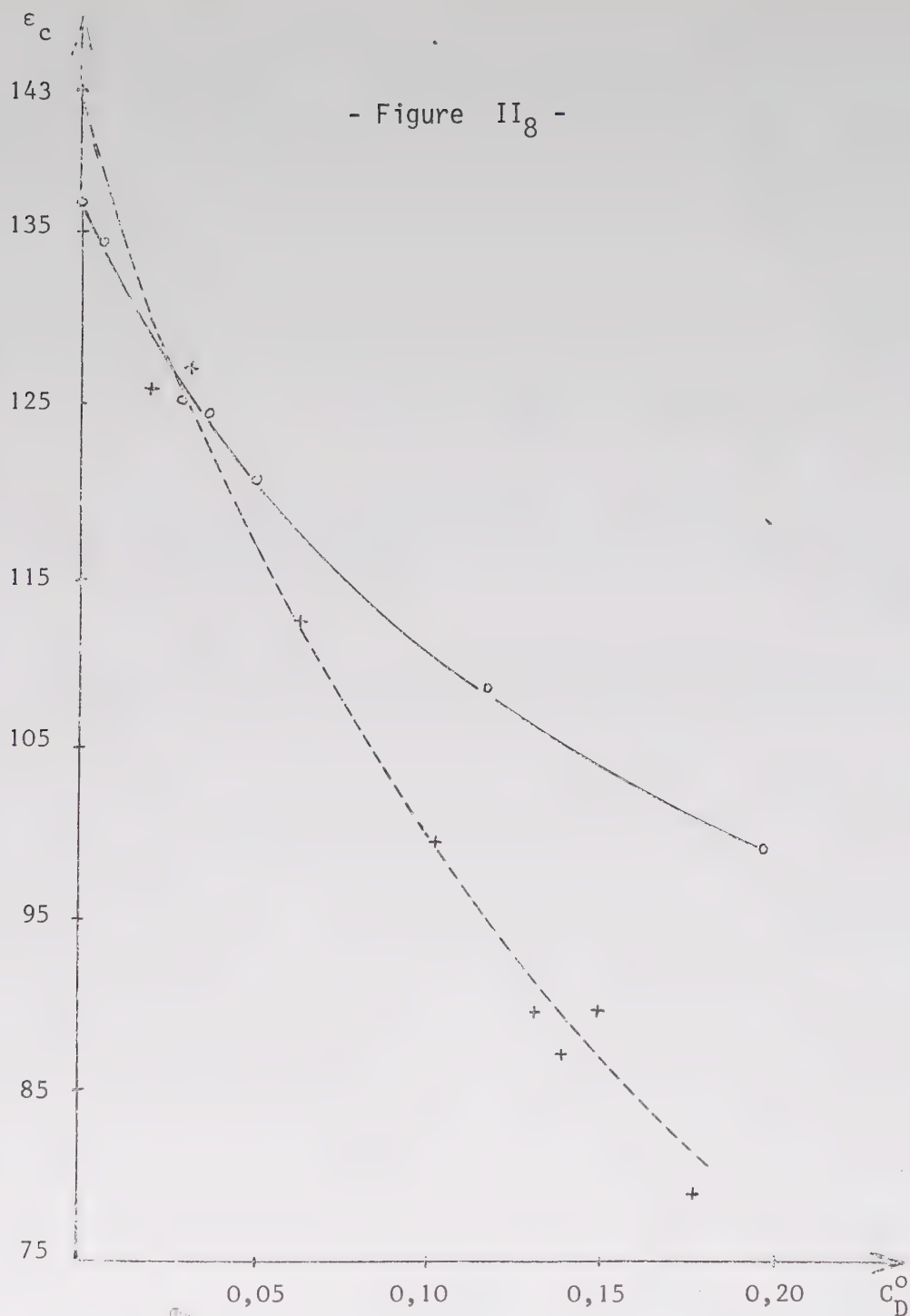
Pour calculer ces pourcentages, nous construisons les graphes donnant les variations de ϵ_c avec la concentration. Ils sont représentés sur la figure II₈ pour les triméthyl et triéthylsilanols, sur la figure II₉ pour le triphénylsilanol solide dont la solubilité dans le tétrachlorure de carbone est très faible (inférieure à 0,06 mole/litre). Sur ces figures, nous constatons que la variation de ϵ_c avec C_D^0 n'est pas linéaire. Pour obtenir la valeur limite ϵ_c^0 de ϵ_c nous faisons l'hypothèse que la loi de variation est de la forme

$$\epsilon_c = \epsilon_c^0 + a C_D^0 + b C_D^{02} + \dots$$

Le coefficient a n'est autre que la pente à l'origine c'est à dire le terme $(p)_0$

Nous avons déjà démontré (10) que

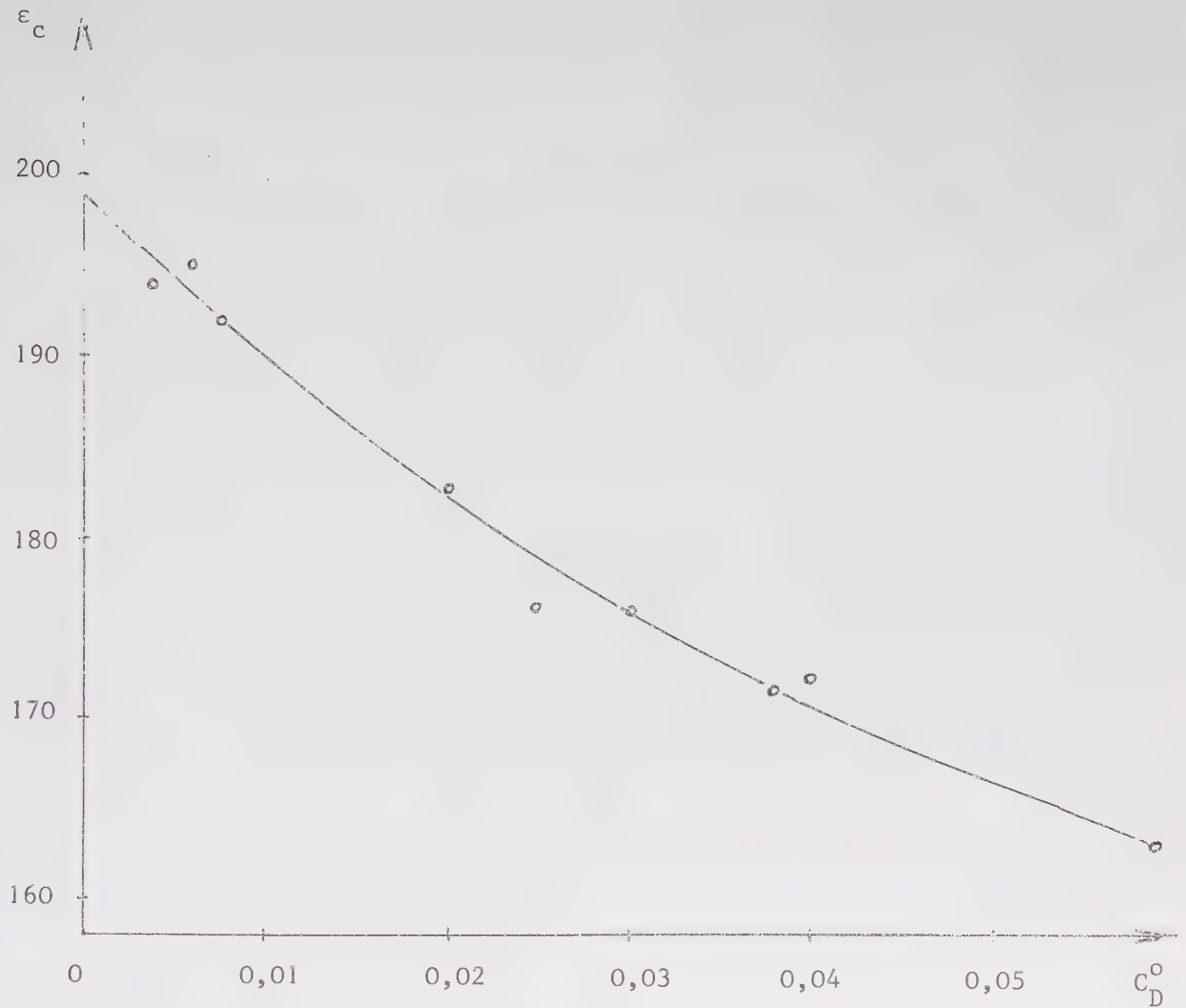
$$K_c = - \frac{1}{1+y} \cdot \frac{(p)_0}{\epsilon_c^0} \quad \text{avec} \quad y = \frac{C_{df}}{C_d}$$



Variations de ϵ_c coefficient d'extinction molaire en fonction de la concentration C_D^0

— o — $(C_2H_5)_3SiOH$
 - - + - - $(CH_3)_3SiOH$

- Figure II₉ -



Variations de ϵ_c coefficient d'extinction molaire en fonction
de la concentration C_D^0 pour le triphenylsilanol

Conditions expérimentales

température 25°C

Solvant CCl_4

Le pourcentage d'autoassociation P devient alors

$$P = \frac{\epsilon_c^o - \epsilon_c}{\epsilon_c^o} \cdot 100 = - \frac{(p)_o C_D^o + b(C_D^o)^2}{\epsilon_c^o} \cdot 100$$

$$P = - 100 \left[\frac{(p)_o}{\epsilon_c^o} C_D^o + \frac{b}{\epsilon_c^o} (C_D^o)^2 \right]$$

Dérivons par rapport à C_D^o

$$\frac{dP}{dC_D^o} = - \frac{(p)_o}{\epsilon_c^o} \cdot 100 - 200 \frac{b}{\epsilon_c^o} C_D^o$$

$$\left(\frac{dP}{dC_D^o} \right)_{C_D^o \rightarrow 0} = - \frac{100 (p)_o}{\epsilon_c^o} = 100 (1 + y) K_c$$

La pente à l'origine de la courbe $P = f(C_D^o)$ est directement proportionnelle à K_c .

Les résultats numériques sont portés sur les tableaux suivants : II₅ et II₆.

Sur la figure II₁₀, les pourcentages P sont portés en fonction de la concentration pour les trois silanols considérés.

TABLEAU - II-5 -

C_D^O	$P_{T. M. S.}$	$P_{T. E. S.}$	$P_{T. \phi. S.}$
0,025	11,4	6,6	10,1
0,050	18,7	11,7	16,8
0,075	24,8	15,8	
0,100	30,3	19,2	
0,125	35,3	21,9	
0,150	39,3	24,2	
0,175	42,8	26,1	

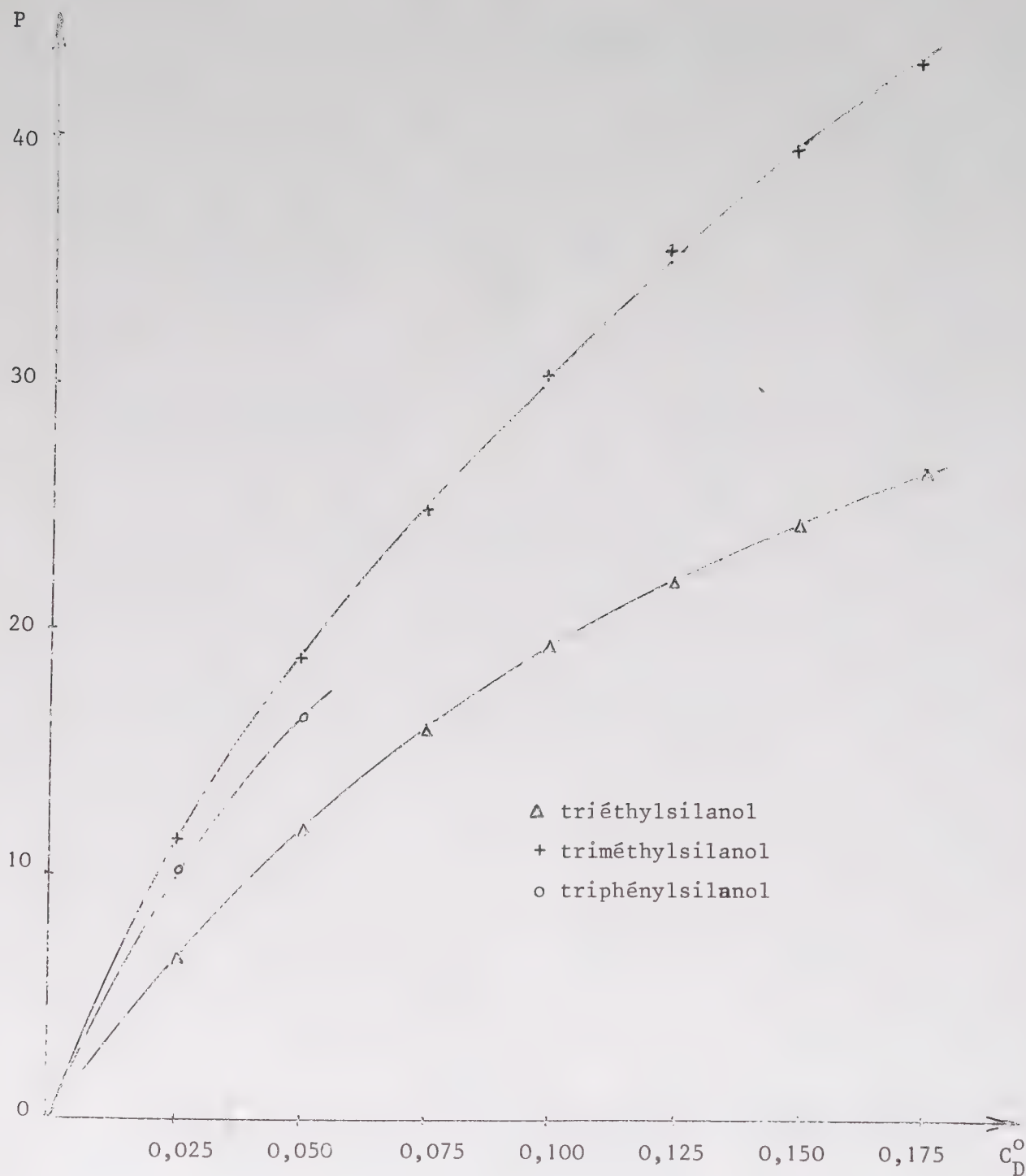
Comparaison des pourcentages d'autoassociation
 en fonction de la concentration pour les trois silanols étudiés
 à la température ambiante ($\theta \approx 25^\circ\text{C}$)

TABLEAU - II-6 -

$K_{c(y)}$	$K_{c(o)}$	$K_{c(1/2)}$	$K_{c(1)}$
T. M. S.	4,90	3,27	2,45
T. E. S.	4,82	3,21	2,41
T. ϕ . S.	3,31	2,21	1,65

Valeurs comparatives des K_c pour 3 valeurs de y pour les
 3 silanols.

- Figure II₁₀ -



Pourcentages d'autoassociation P en fonction de la concentration C_D^0 en silanol

III - INTERPRETATION DES RESULTATS -

A - DIMERISATION DU TRIETHYLSILANOL $(C_2H_5)_3SiOH$ -

On remarque sur la figure II₇ une différence très nette dans l'allure des courbes relatives à $K_{(0)}$ et à $K_{(1)}$, les isothermes de $K_{(1)}$ sont sensiblement constantes dans le domaine de fractions molaires étudié. Celles de $K_{(0)}$ s'écartent notablement de la valeur limite $K_{(0)}$.

Dans l'hypothèse où les polymères d'ordre supérieur à deux sont en quantité négligeable (les solutions sont très diluées $0 < x_D^0 < 0,005$, le spectre semble montrer que les trimères et les polymères sont en quantité négligeable) nos résultats sont en faveur de dimères à structure cyclique.

Dans la première partie de ce travail, nous avons montré que l'angle Si.O.H. dans les silanols était presque plat ($\theta \approx 160^\circ$).

Cette "linéarité" de la liaison SiOH est plus favorable à la formation de dimère fermé que lorsque la structure n'est pas linéaire, comme par exemple dans le méthanol où l'angle COH est de $105^\circ 36'$ (24, 63).

En effet le "poids statistique" de formation du "pseudocycle" est grand (toute la circonférence) alors que dans les alcools cette formation de dimère cyclique est gênée par encombrement stérique.

L'enthalpie de formation déterminée ci-dessus, $\Delta H = -4$ Kcal par mole, nous conduit alors à une valeur de $\frac{4}{2} = -2$ Kcal. par liaison hydrogène.

B - COMPARAISON DES DEGRES D'ASSOCIATION DES TROIS SILANOLS -

Sur la figure II₁₀, nous remarquons une autoassociation plus importante des triméthyl et triphénylsilanols par rapport au triethylsilanol. Par contre la différence des degrés d'association entre $(CH_3)_3SiOH$ et $\phi_3 SiOH$ est trop faible pour que l'on puisse conclure.

Les triéthyl et triphénylsilanols présentent sensiblement le même encombrement stérique, mais les phényles liés au silicium sont des groupements très attracteurs d'électrons, il est donc logique que le tri-phényl soit plus autoassocié.

Dans les triéthyl et triméthylsilanols, les effets électriques sont voisins ; mais l'encombrement des méthyles est plus faible que celui des éthyles, ce qui explique l'autoassociation plus importante du triméthyl.

LICHT et KRIEGSMAN⁽⁹⁰⁾ par des mesures cryoscopiques trouvent que le triphénylsilanol est le moins associé, mais leurs mesures ont été faites dans le benzène, solvant reconnu comme accepteur de protons par de nombreux auteurs^(112, 124) et la comparaison n'est alors plus possible.

C H A P I T R E I I I

ETUDE DE L'AUTOASSOCIATION DES SILANOLS PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I - GENERALITES -

a) Rappels théoriques

Nous rappelons quelques notions fondamentales nécessaires à cette étude par résonance magnétique nucléaire (R.M.N.)

L'énergie nécessaire pour induire des transitions entre deux sous niveaux est :

$$h\nu_o = \frac{\mu H_o}{I}$$

où $\nu_o = \gamma \frac{H}{2\pi}$ avec $\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}$

γ est le rapport gyromagnétique du noyau.

Soient H_o et H les champs effectif et appliqué.

$$H_o = H (1 - \sigma)$$

où σ est la constante d'écran caractéristique de l'environnement électronique du noyau étudié.

Soient deux noyaux identiques, ayant des constantes d'écran différentes σ_1 et σ_2 , pour une fréquence donnée, le champ de résonance sera

$$\frac{2\pi \nu_0}{\gamma} = H_0 = H_1(1 - \sigma_1) = H_2(1 - \sigma_2)$$

On définit ainsi δ déplacement chimique du noyau (1) par rapport au noyau (2).

$$\delta = \frac{H_1 - H_2}{H_2} = \frac{(1-\sigma_2) - (1-\sigma_1)}{(1-\sigma_1)} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{1 - \sigma_1} \approx \sigma_1 - \sigma_2$$

en effet la valeur de la constante d'écran du proton ne dépasse pas 10^{-5}

b) Mise en évidence des associations intermoléculaires.

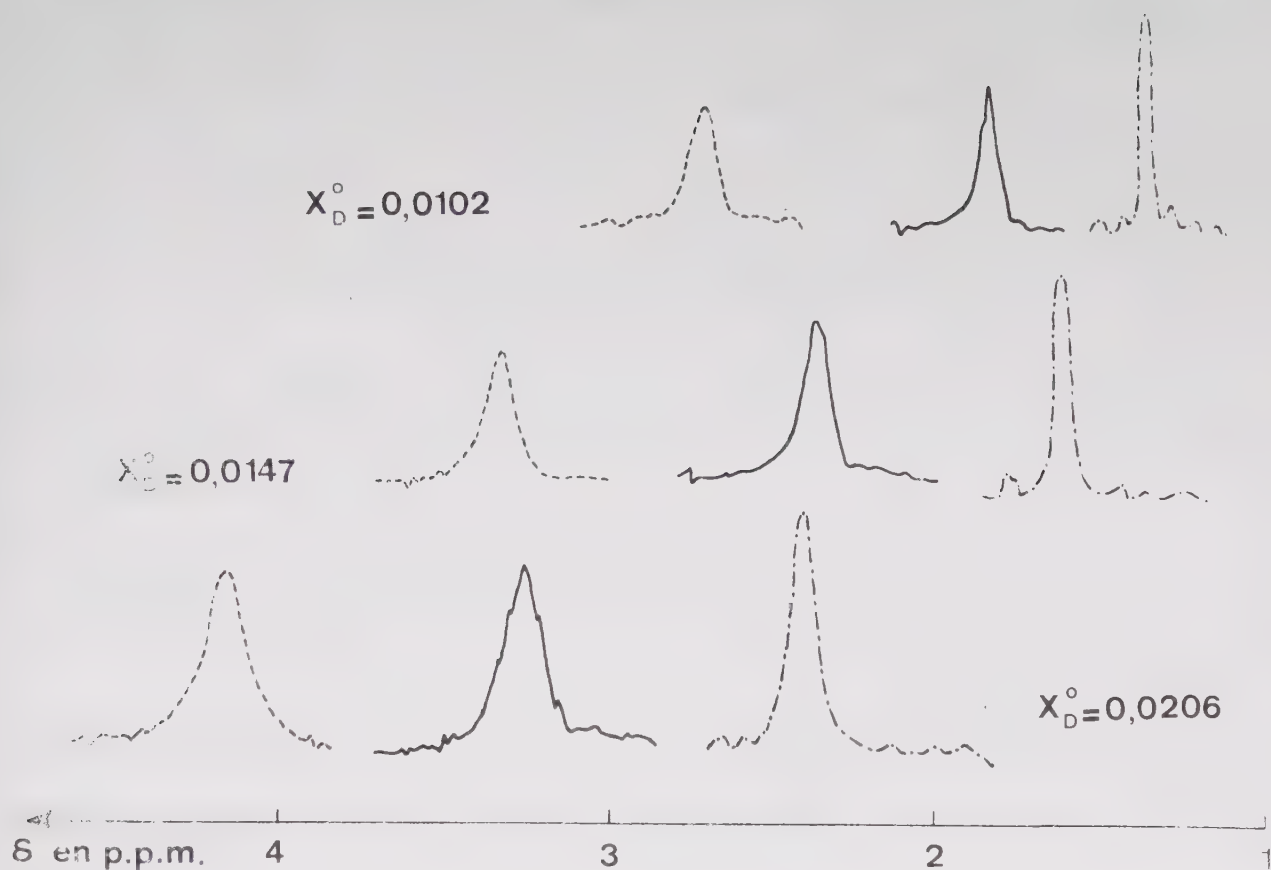
L'étude du déplacement chimique du proton dans les associations moléculaires a été abordée d'un point de vue théorique et technique dans de nombreux ouvrages (1, 4, 53, 59, 76, 111, 115).

ARNOLD et PACKARD⁽⁶⁾ furent les premiers à mettre en évidence la variation du déplacement chimique du proton OH en fonction de la dilution sur l'alcool méthylique.

La raie du proton du groupe hydroxylique se déplace vers les champs forts lorsque la température ou la dilution dans un solvant inerte augmente (figure II₁₁).

La "période d'observation" en spectrométrie I.R., de l'ordre de 10^{-13} s est inférieure à la durée de vie des états associés (de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-10} s dans l'eau ou dans les alcools) ; ce qui permet ainsi de discerner chaque individualité ; alors qu'en R.M.N. elle n'est que de 10^{-6} s ; le résultat de l'observation dans ce dernier cas est une moyenne de plusieurs états (monomère, dimère... polymères) devenus ainsi indiscernables.

Le déplacement chimique observé est une valeur moyenne des divers déplacements, chacun étant affecté d'un "poids statistique" égal au nombre de protons perturbés^(61, 62, 99). Chaque proton placé dans un certain environnement chimique résonne pour une fréquence donnée ; la fréquence moyenne est .

FIGURE : II₁₁

Légende :

{	-----	15° C
	—————	27° C
	- . - . - .	40° C

— Variations avec la température et la concentration du déplacement chimique du proton du groupement hydroxyle du triméthylsilanol .

$$\nu = \frac{\mu H}{I h} = \frac{\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2 + \dots + \nu_i n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

n_i représente le nombre de protons dans l'état i .

Le déplacement chimique par rapport à une raie de référence est par définition :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_R}{\nu_R}$$

$$\delta = \frac{n_1(\nu_1 - \nu_R) + n_2(\nu_2 - \nu_R) + \dots + n_i(\nu_i - \nu_R)}{\nu_R(n_1 + n_2 + \dots + n_i)}$$

$$\delta = \frac{\sum_i n_i(\nu_i - \nu_R)}{\nu_R \sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i \delta_i}{\sum_i n_i}$$

où δ_i est le déplacement chimique du proton perturbé i .

c) Notations utilisées.

Par convention, dans le calcul du déplacement, le champ de référence choisi est le champ de résonance du proton hydroxyle du monomère.

- x_D^O = fraction molaire en silanol supposé entièrement sous forme monomère.
- x_S^O = fraction molaire en solvant.
- N = nombre total de moles à l'équilibre
- n_i = nombre de moles des polymères d'ordre i à l'équilibre
- K_O = constante d'association des polymères ouverts :
(équilibre monomère - dimère ouvert et hypothèse de MECKE)
- K_f = constante d'association des polymères fermés
(équilibre monomère - dimère fermé et hypothèse de MECKE)
- K = constante d'association des polymères ouverts d'ordre supérieur à 2 dans l'hypothèse de GOGGESHALL SAIER
- δ_{Ao} = déplacement chimique du proton engagé dans un dimère ouvert
- δ_{Af} = déplacement chimique du proton engagé dans un dimère fermé
- δ = déplacement chimique observé.

II - CALCUL THEORIQUE DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DU PROTON DANS LES AUTOASSOCIATIONS -

Lorsqu'une molécule de silanol est associée à une autre molécule de silanol, le déplacement chimique observé δ est fonction du degré et de la structure de l'association.

Nous pouvons schématiser les espèces chimiques en équilibre.

monomères $\rightleftharpoons$ dimère ouvert ou cyclique

monomères $\rightleftharpoons$ polymère en chaîne

LEMANCEAU et LUSSAN et leurs collaborateurs (14, 15, 89, 97) ont développé ces calculs dans les différents cas. Nous rappelons succinctement leurs résultats.

Equilibre monomères $\rightleftharpoons$ dimère -

1 - L'équilibre monomères $\rightleftharpoons$ dimère ouvert existe seul

Le déplacement chimique est donné par

$$\delta = \frac{4 x_D^0 K_o + 1 - \sqrt{4 x_D^0 K_o (2 - x_D^0) + 1}}{2 x_D^0 (4 K_o + 1)} \delta A_o \quad (1)$$

la pente à l'origine est :

$$\left(\frac{d \delta}{d x_D^0} \right)_{x_D^0 \rightarrow 0} = K_o \delta A_o$$

2 - L'équilibre monomères $\rightleftharpoons$ dimère cyclique existe seul

$$\delta = \frac{4 x_D^0 K_f + 1 - \sqrt{4 x_D^0 K_f (2 - x_D^0) + 1}}{x_D^0 (4 K_f + 1)} \delta A_f \quad (2)$$

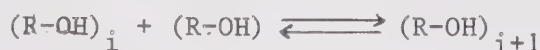
la pente est alors

$$\left(\frac{d \delta}{d x_D^0} \right)_{x_D^0 \rightarrow 0} = 2 K_f \delta A_f$$

- Equilibre monomères $\rightleftharpoons$ polymère supérieur -

Afin de réduire la complexité mathématique de tels systèmes MECKE⁽¹⁰⁵⁾ d'une part et GOGGESHALL et SAIER⁽²⁹⁾ d'autre part ont posé des hypothèses simplificatrices.

1 - Hypothèse de MECKE : le nombre des équilibres est illimité et toutes les constantes sont égales :



$$n_i \quad n_1 \quad n_{i+1}$$

$$K_i = K_{i-1} = \dots = K_1 = K$$

La constante d'équilibre se met sous la forme (97)

$$\frac{K n_1}{P} = \frac{N - n_1}{N} = \frac{x_D^0 - N}{x_D^0} \quad \text{avec} \quad n_1 = \frac{N^2}{x_D^0}$$

$$N = \frac{2 x_D^0 - 1 + \sqrt{4 x_D^0 K (1 - x_D^0) + 1}}{2 x_D^0 (K + 1)}$$

L'expression du déplacement chimique doit tenir compte de la nature ouverte ou cyclique des polymères considérés.

Tous les polymères sont des chaînes ouvertes -

Avec LUSSAN⁽¹³⁾ et BIAIS⁽¹⁴⁾ nous faisons l'hypothèse que les protons hydroxyliques des bouts de chaîne résonnent comme ceux des molécules monomères et que les perturbations des différents protons responsables de la liaison hydrogène sont identiques entr'elles et égales à δ_{Ao} .

Le déplacement chimique est :

$$\delta = \frac{x_D^O - N}{x_D^O} \cdot \delta_{Ao} = \frac{2 x_D^O K_O + 1 - \sqrt{4 x_D^O K_O (1 - x_D^O) + 1}}{2 x_D^O (K_O + 1)} \delta_{Ao} \quad (3)$$

la pente de la courbe à dilution infinie est :

$$\left(\frac{d\delta}{dx_D^O} \right)_{x_D^O \rightarrow 0} = K_O \delta_{Ao}$$

pour $x_D^O = 1$, la pente et le déplacement chimique ont même expression

$$(\delta)_{x_D^O \rightarrow 1} = \left(\frac{d\delta}{dx_D^O} \right)_{x_D^O \rightarrow 1} = \frac{K_O}{K_O + 1} \delta_{Ao}$$

Tous les polymères sont des chaînes cycliques -

L'expression du déplacement chimique devient :

$$\delta = \frac{x_D^O - n_1}{x_D^O} \delta_{Af} = u(2-u) \delta_{Af} \quad \text{avec} \quad u = \frac{x_D^O - N}{x_D^O}$$

les limites sont :

$$\left(\frac{d\delta}{dx_D^O} \right)_{x_D^O \rightarrow 0} = 2 K_f \delta_{Af}$$

$$\left(\frac{d\delta}{dx_D^O} \right)_{x_D^O \rightarrow 1} = \frac{2 K_f}{(K_f + 1)^2} \delta_{Af} \quad \text{et} \quad (\delta)_{x_D^O \rightarrow 1} = \frac{K_f (K_f + 2)}{(K_f + 1)} \delta_{Af}$$

2 - Hypothèse de COGGESHALL et SAIER⁽¹⁶⁾ : la constante de l'équilibre monomères $\rightleftharpoons$ dimère, K_0 est différente des autres supposées égales entre elles $K_i = K$.

Nous supposons que toutes les chaînes sont ouvertes.

Nous avons une relation du troisième degré en N qui relie N , x_D^0 , K_0 et K ⁽¹³⁾.

$$\left[4K_0 + (K-1)^2 \right] N^3 - \left[(K-1)^2 x_D^0 + 2x_S^0 (K+1) + 4K_0 (x_D^0 - x_S^0) \right] N^2 + \left[x_S^0^2 + 2x_D^0 x_S^0 (K+1) + x_D^0 K_0 (x_D^0 - 4x_S^0) \right] N + x_D^0 x_S^0 (x_D^0 K_0 - x_S^0) = 0$$

le déplacement chimique est

$$\delta = \frac{N-n_1}{x_D^0} \delta_{A_0} + \frac{x_D^0 - 2N + n_1}{x_D^0} \delta_A$$

Il est possible d'exprimer la fonction molaire x_D^0 par une relation du premier degré en x_1 fraction molaire en monomère et calculer ainsi les courbes théoriques.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Remarque : En R.M.N., les fractions molaires les plus faibles en donneur que nous avons utilisées sont de l'ordre de $x_D^0 = 0,003$; la spectrométrie infra-rouge nous a montré à ces concentrations là, l'existence d'entités polymères supérieures à deux, en effet nous distinguons nettement trois bandes d'absorption sur le spectre, correspondant aux entités monomère, dimère et polymère (sauf pour le triethylsilanol où les polymères sont en quantité négligeable; voir IIe partie, chapitre II).

Les formules (1) et (2) qui ne tiennent compte que des équilibres monomère-dimère, ne sont alors pas rigoureuses. Nous avons utilisé l'hypothèse de MECKE. (formule (3)).

a) Mesure du déplacement chimique du monomère δ_o .

Le déplacement chimique du monomère δ_o est déterminé par deux méthodes.

1 - Par extrapolation des courbes à différentes températures donnant δ en fonction de x_D^O (tableau II₇ et figure II₁₂).

2 - Au moyen de la mémoire (le C.A.T.) du H.A 100, qui permet de mesurer le déplacement chimique d'une solution très diluée de silanol en effectuant de 50 à 100 passages.

Les deux valeurs de δ_o ainsi obtenues sont comparables (tableau II₈).

TABLEAU II₈

$(CH_3)_3 SiOH$		$(C_2H_5)_3 SiOH$		$(C_6H_5)_3 SiOH$	
extrapolée	mesurée au H.A 100	extrapolée	mesurée au HA 100	extrapolée	mesurée au HA 100
0,90	0,91	0,92	0,93	2,06	2,08

Valeurs du déplacement chimique du monomère δ_o en p.p.m. par rapport aux protons du $(CH_3)_4 Si$.

Nous constatons expérimentalement que δ_o ne varie pratiquement pas avec la température (figures II₁₂, II₁₄ et II₁₅) ce qui paraît logique. Certains auteurs^(26, 33, 110) montrent que δ_o n'est pas indépendant de la température $\left[- 0,08 \text{ C.p.S./}^\circ K \text{ pour le paracrésol}^{(26)}, - 0,03 \text{ C.p.S./}^\circ K \text{ pour le di-t-butylcarbinol}^{(110)}, - 0,03 \text{ C.p.S./}^\circ K \text{ et } - 0,14 \text{ C.p.S./}^\circ K \text{ respectivement pour le méthanol et l'alcool isopropylique}^{(33)} \right]$. Ces variations sont très faibles, nous les supposons négligeables devant le déplacement dû à l'autoassociation $\left[- 1,26 \text{ C.p.S./}^\circ K \text{ pour le triethylsilanol à } x_D^O = 0,0046 \right]$.

Tableau II₇

Valeurs expérimentales de δ à plusieurs fractions molaires

θ en $^{\circ}\text{C}$ / x_D^0	0,0580	0,0266	0,0147	0,0102	0,00733	0,00605
40°	-2,350	-1,483	-0,915	-0,625	-0,450	-0,380
27°	-3,133	-2,308	-1,568	-1,125	-0,830	-0,725
15°	-3,866	-3,216	-2,383	-1,791	-1,439	-1,300
-5°	-4,475	-4,058	-3,441	-2,991	-2,550	-2,375

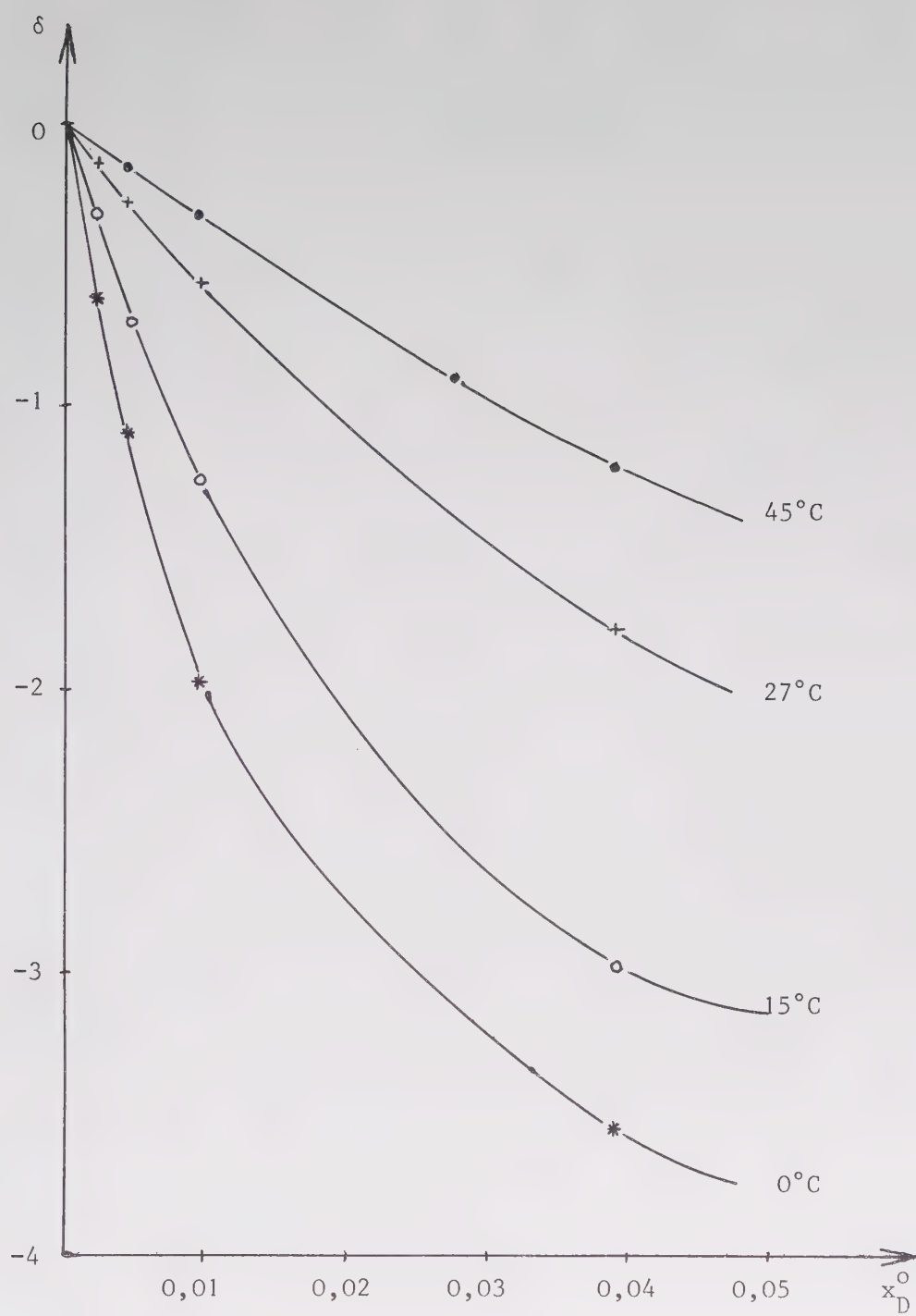
A - pour le triméthylsilanol

θ en $^{\circ}\text{C}$ / x_D^0	0,1288	0,0392	0,00914	0,00460	0,00238
45°	-2,49	-1,19	-0,313	-0,15	
27°	-3,08	-1,78	-0,55	-0,28	-0,14
15°	-3,88	-2,96	-1,246	-0,68	-0,32
0°	-4,28	-3,555	-1,96	-1,093	-0,61

B - pour le triéthylsilanol

θ en $^{\circ}\text{C}$ / x_D^0	0,00436	0,00359	0,00288	0,00210
45°	-0,148	-0,120	-0,098	-0,070
25°	-0,393	-0,340	-0,260	-0,200
20°	-0,573	-0,473	-0,356	-0,280
15°	-0,810	-0,655	-0,515	-0,395

C - pour le triphénylsilanol

- Figure II₁₂ -

Isothermes des déplacements chimiques δ de $(C_2H_5)_3SiOH$
 en fonction de la fraction molaire x_D^0

Tableau II₉

Valeurs des déplacements chimiques en fonction de la fraction molaire x_D^O à la température de 27°C

x_D^O	δ^*	δ
0,00245	- 1,100	- 0,200
0,00415	- 1,200	- 0,300
0,0090	- 1,666	- 0,766
0,0179	- 2,633	- 1,733
0,0247	- 3,133	- 2,233
0,0339	- 3,366	- 2,466
0,0472	- 3,875	- 2,930
0,0813	- 4,350	- 3,450
0,145	- 4,808	- 3,908
0,201	- 4,966	- 4,066
0,281	- 5,225	- 4,325
0,526	- 5,391	- 4,491
1	- 5,616	- 4,716

Trimethylsilanol

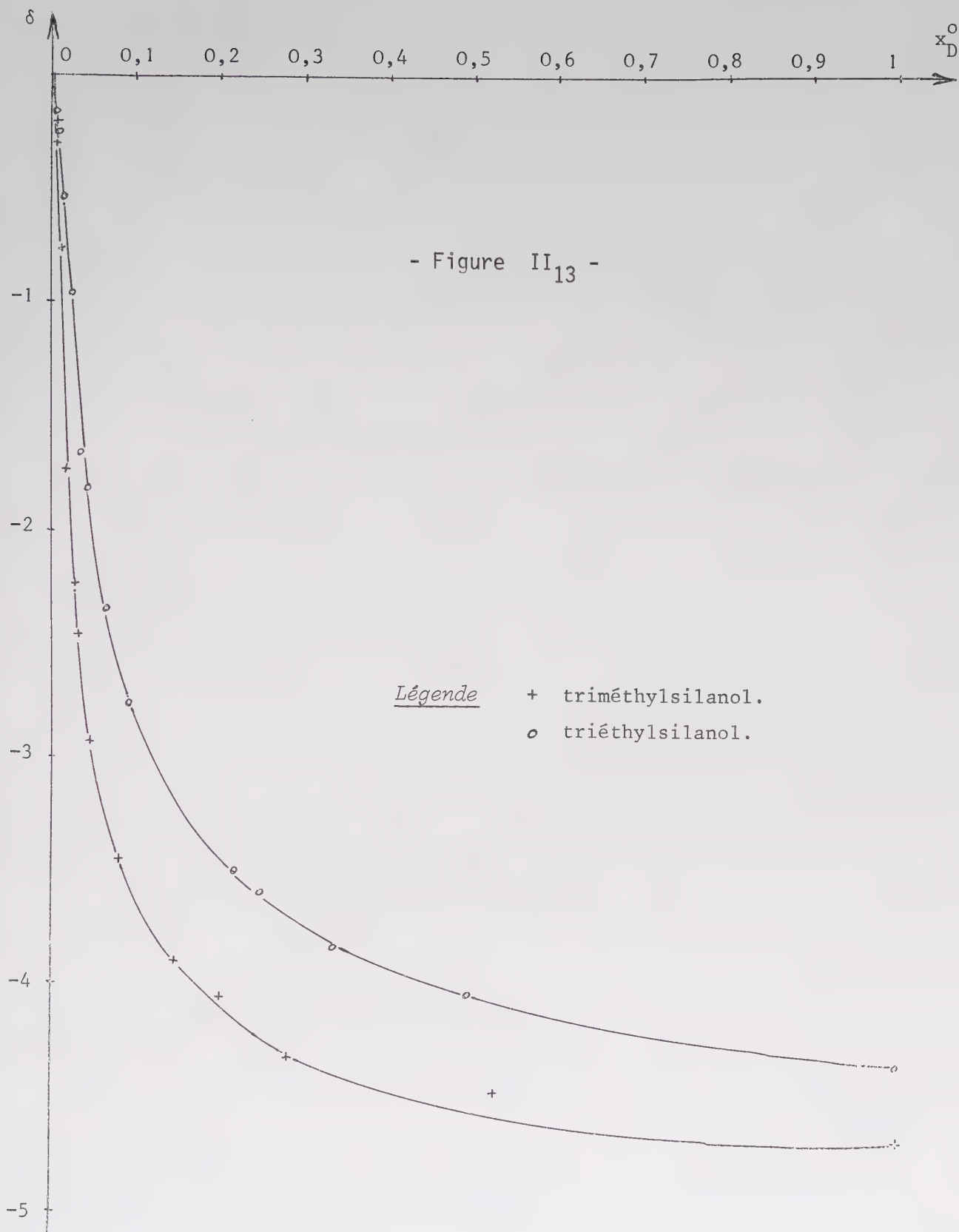
x_D^O	δ^*	δ
0,00317	- 1,083	- 0,163
0,00547	- 1,166	- 0,246
0,0110	- 1,450	- 0,530
0,0222	- 1,883	- 0,963
0,0340	- 2,583	- 1,663
0,0436	- 2,733	- 1,813
0,0619	- 3,275	- 2,355
0,0946	- 3,683	- 2,763
0,217	- 4,416	- 3,496
0,249	- 4,516	- 3,596
0,330	- 4,766	- 3,846
0,494	- 4,975	- 4,055
1	- 5,30	- 4,380

Triethylsilanol

Légende :

δ^* déplacement chimique par rapport au $(CH_3)_4 Si$

δ déplacement chimique par rapport au monomère



Variations du déplacement chimique δ en fonction des fractions molaires pour les triméthyl et triéthylsilanols.

b) Calcul de δ_A et de K à partir de la formule de MECKE.

La formule (3) exprime δ en fonction de x_D^0 , K et δ_A .
Pour un couple de points, c'est à dire deux valeurs de x_1 et x_2 on élimine δ_A entre les deux équations.

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{2x_1 K+1 - \sqrt{4x_1 K(1-x_1) + 1}}{2x_2 K+1 - \sqrt{4x_2 K(1-x_2) + 1}} \cdot \frac{x_2}{x_1}$$

en posant $\frac{\delta_1}{\delta_2} = U$ $x_1 = x$ $x_2 = y$,

on arrive à une équation du troisième degré en K

$$\begin{aligned} & K^3 x^2 y^2 (U-1)^4 + K^2 \cdot 2xy \left[(xy U^4 - (x+y + 2xy) U^3 \right. \\ & + (2x+2y+2xy) U^2 - (x+y+2xy) U + xy \left. \right] + K \left[(x^2 y^2 U^4 \right. \\ & - (xy + 2x^2 y + 2xy^2) U^3 + (x^2 + y^2 + 4x^2 y + 4xy^2 - 2x^2 y^2) U^2 \\ & \left. - (xy + 2x^2 y + 2xy^2) U + x^2 y^2 \right] - xy U^3 + (x^2 + y^2) U^2 - xyU = 0 \end{aligned}$$

Un calcul à l'ordinateur nous a permis de déterminer K pour chaque couple de valeurs des fractions molaires. La valeur la plus probable a été déduite de la courbe de GAUSS de toutes les valeurs de K ; en effet selon les couples de points, certaines valeurs de K s'écartent notablement de la valeur moyenne.

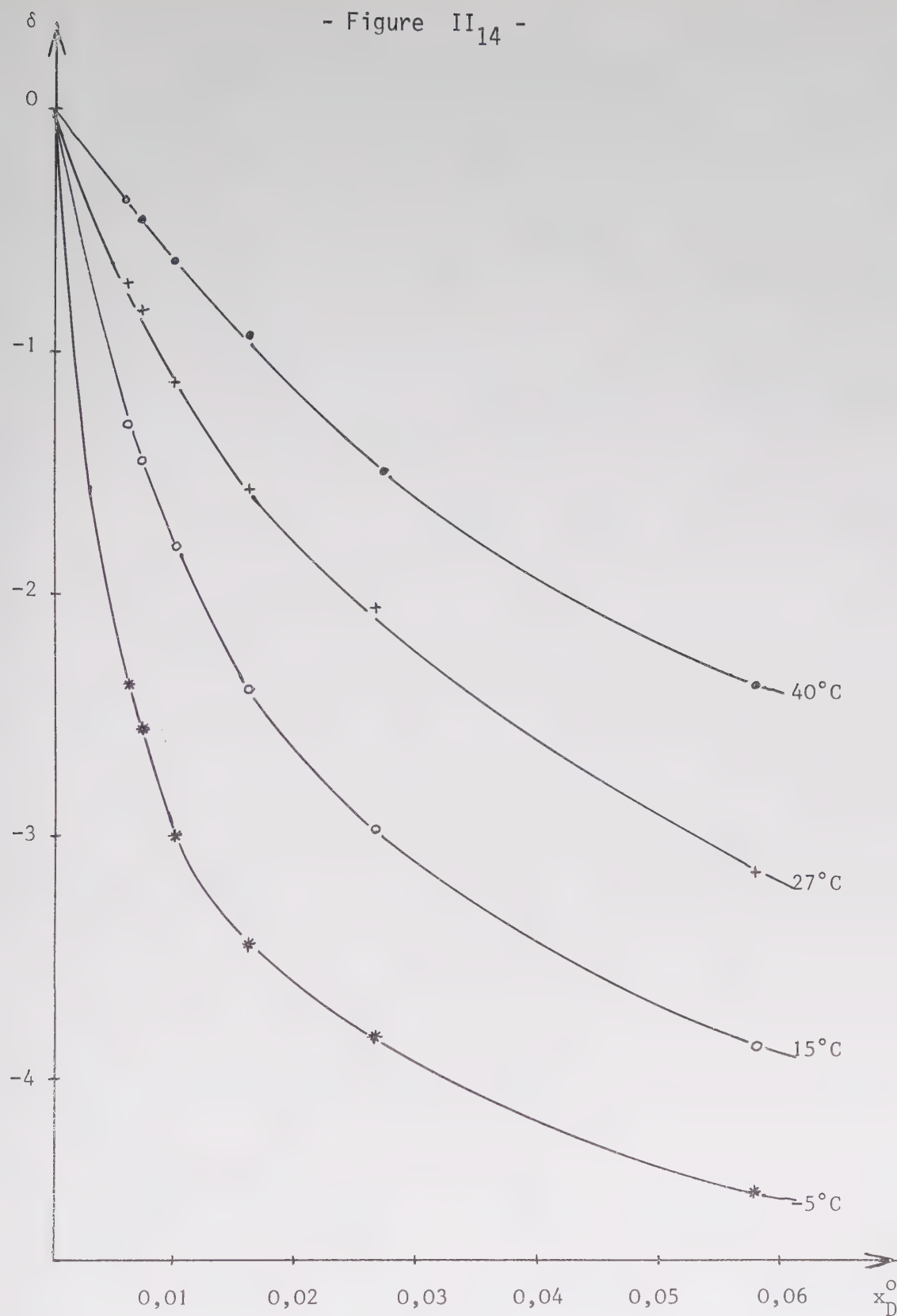
Le déplacement chimique des entités associées est déterminé soit par le calcul, soit par la mesure de la tangente $(\frac{d\delta}{dx})_{x_D^0 \rightarrow 0} = K_o \delta_{Ao}$ dans l'hypothèse où tous les polymères sont des chaînes ouvertes et $(\frac{d\delta}{dx})_{x_D^0 \rightarrow 0} = 2 K_f \delta_{Af}$

dans l'hypothèse où tous les polymères sont cycliques.

Le tableau II₉ donne les valeurs de δ en fonction des différentes valeurs des fractions molaires ($0 < x_D^0 \leq 1$) pour les triméthyl et triéthylsilanols à la température de 27°C.

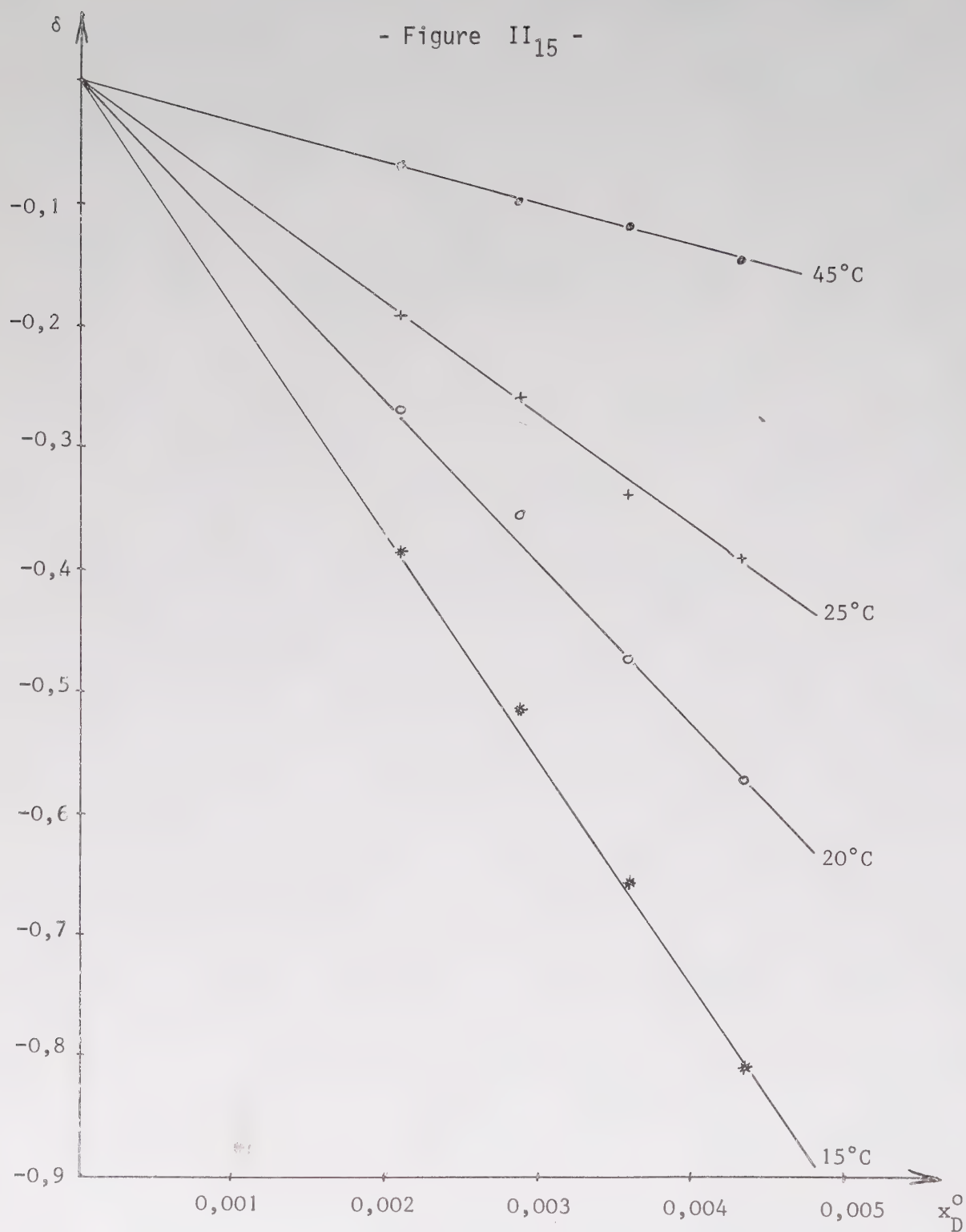
La figure II₁₃ représente les variations de δ en fonction de x_D^0 pour ces deux alcools. L'allure des deux courbes montre une autoassociation plus grande du triméthylsilanol.

- Figure II₁₄ -



Isothermes des déplacements chimiques δ en fonction de la fraction molaire x_D^0 pour le triméthylsilanol

- Figure II₁₅ -



Isothermes des déplacements chimiques δ en fonction de la fraction x_D^0 pour le triphénylsilanol

Les fractions molaires élevées $0,1 < x_D^0 < 1$ n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique ; nous nous sommes limités au domaine $0 < x_D^0 < 0,1$, car à ces concentrations relativement faibles un parallèle entre les mesures par infra-rouge et par R.M.N. est possible (tableau II₇ et figures II₁₂ , II₁₄ et II₁₅).

Nous avons calculé les constantes d'autoassociation des trois silanols étudiés à quatre températures ; leurs valeurs sont résumées sur le tableau II₁₀.

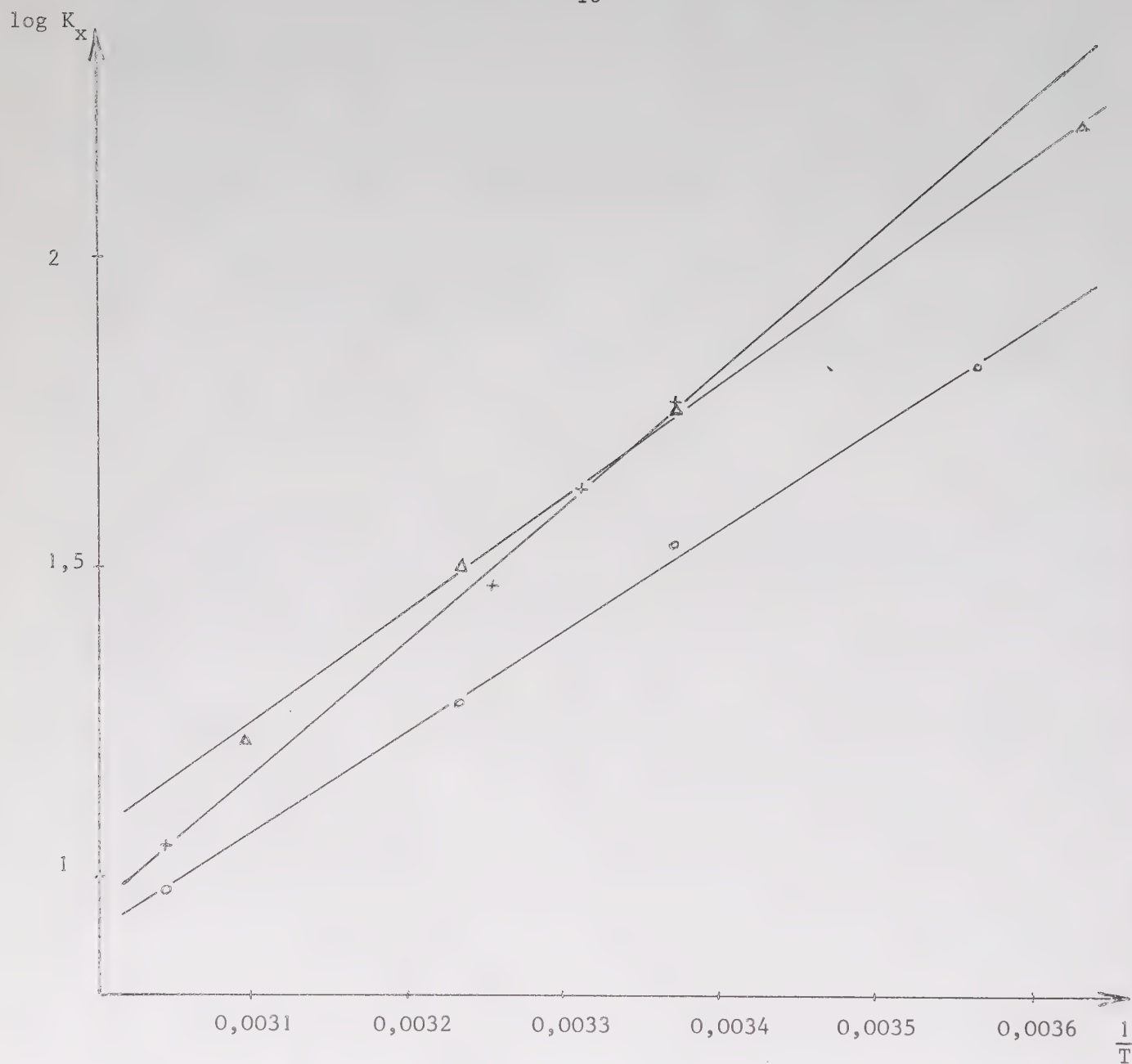
La figure II₁₆ représente les $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les trois silanols, les pentes donnent les valeurs des ΔH ., qui sont aussi portées sur le même tableau II₁₀.

Tableau II₁₀

Silanols	en °C	K_f	K_o	$-\delta_{Af} = -\delta_{Ao}$	$-\Delta H^0$ en Kcal.mole ⁻¹
(CH ₃) ₃ Si-OH	40°	16,3	32,6	4,50	8,40
	27°	31	62	4,51	
	15°	56,3	112,6	4,51	
	-5°	158	316	4,52	
(C ₂ H ₅) ₃ Si-OH	45°	9,1	18,2	4,37	7,64
	27°	16,5	33	4,38	
	15°	33,8	67,6	4,38	
	0°	64,5	129	4,39	
(C ₆ H ₅) ₃ Si-OH	45°	11	22	3,29	9,84
	25°	28,8	57,6	3,30	
	20°	41	82	3,31	
	15°	57	114	3,31	

Résultats relatifs à l'autoassociation des silanols.

- Figure II₁₆ -



Variations de $\log K_x$ en fonction de $\frac{1}{T}$

Détermination de l'enthalpie d'association ΔH^0 pour les trois silanols.

Légende. Δ $(CH_3)_3SiOH$

$\circ$ $(C_2H_5)_3SiOH$

$+$ $(C_6H_5)_3SiOH$

Remarque :

Les formules de MECKE relatives aux équilibres monomères $\rightleftharpoons$ polymère en chaînes ouvertes, et monomères $\rightleftharpoons$ polymères en chaînes fermées, conduisent à des résultats identiques. Nous supposons que les déplacements chimiques δ_{Ao} et δ_{Af} sont égaux ce qui entraîne $K_o = 2K_f$.

$$\text{En effet } \left(\frac{d\delta}{dx_D^o} \right)_{x_D^o \rightarrow 0} = K_o \delta_{Ao} = 2 K_f \delta_{Af} = 2 K_f \delta_{Ao}$$

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS -

L'allure des courbes expérimentales des déplacements chimiques δ (figure II₁₃) traduit une autoassociation plus importante du trimethylsilanol par rapport au triethylsilanol.

Les valeurs des k_x et des ΔH° calculés confirment ce résultat.

Les effets inductifs des trimethyl et triethylsilanols sont semblables, mais l'encombrement des groupements éthyles plus important que celui des méthyles, gêne la formation des liaisons hydrogène dans le triethylsilanol en solution dans CCl_4 . L'encombrement stérique des éthyles et des phenyles est comparable, mais l'effet inductif supérieur des phenyles explique leur plus forte autoassociation (tableau II₁₀).

Les valeurs calculées des enthalpies d'autoassociation sont respectivement de -8,4, -7,64 et -9,84 kcal.mole⁻¹ pour les trimethyl, triethyl et triphenylsilanols. Ces valeurs sont trop élevées pour une seule liaison hydrogène (dimère ouvert) ; il est donc logique de conclure à une prédominance de dimère fermé. Ces ΔH° correspondent alors à la formation de deux liaisons hydrogène.

C O N C L U S I O N

Les résultats qualitatifs de l'autoassociation de ces silanols sont comparables.

Les deux méthodes (I.R. et R.M.N.) confirment une autoassociation plus importante, des triméthyl et triphenylsilanols par rapport au triéthylsilanol qui apparaît comme le moins associé de ces trois alcools.

La comparaison de l'autoassociation du T.M.S. et du T.Φ S. est plus complexe : par infra-rouge nous trouvons le T.M.S. légèrement plus autoassocié que le T.Φ. S., en R.M.N., c'est l'inverse. Le T.Φ. S. est un solide, très peu soluble dans le tétrachlorure de carbone ; l'incertitude des mesures est plus grande ; il n'est pas surprenant d'observer une légère divergence des résultats expérimentaux relatifs à ce corps par deux méthodes spectrométriques différentes.

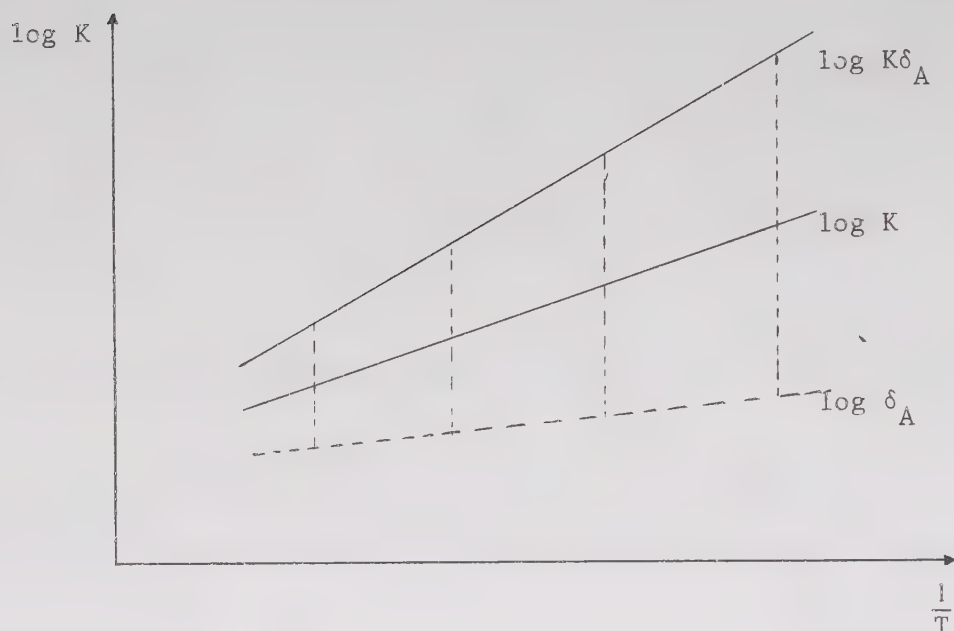
Les enthalpies d'association du triéthylsilanol, déterminées par infra-rouge ($\Delta H = 4$ kcal/mole) et par R.M.N. ($\Delta H = 7,64$ kcal/mole) sont nettement divergentes.

Les expériences ont été effectuées par les deux techniques à des fractions molaires du même ordre de grandeur ; les valeurs des constantes d'autoassociation k_x sont en bon accord à la température ambiante.

La valeur $\Delta H = 7,64$ kcal/mole trouvée par R.M.N. nous paraît surestimée et une hypothèse est avancée pour l'expliquer : le déplacement chimique de l'entité "dimère" est supposé constant avec la température dans toute cette étude, or la constante d'écran du proton impliquée dans l'association doit diminuer avec la température, en effet la distance (O.....H) augmente lorsque la température croît.

Pour une même fraction molaire x_D^0 , la perturbation δ_A se rapproche des champs forts lorsque la température augmente.

Sur le schéma suivant nous montrons théoriquement que cette explication corrige le ΔH déterminé par R.M.N.



BIAIS⁽¹⁵⁾ suppose la perturbation δ_A indépendante de la température et ses résultats sont dans l'ensemble satisfaisants en utilisant un modèle de FLORY^(49a) sauf pour le méthanol où δ_A est dit-il fortement dépendant de la température.

Les résultats sur la dimérisation du triéthylsilanol sont en faveur de la formation prépondérante d'entités cycliques. Un angle Si OH grand permet d'expliquer cette formation.

La résonance magnétique nucléaire confirme en partie cette hypothèse sans la justifier.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA COMPLEXATION DES SILANOLS PAR TROIS
METHODES SPECTRALES

C H A P I T R E I

ETUDE DES EQUILIBRES SILANOLS + ACCEPTEURS $\rightleftharpoons$ COMPLEXES EN SOLUTION DILUEE DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

I - MODIFICATIONS SPECTRALES OBSERVEES DANS LA REGION DE VALENCE ν_{OH} PAR LA MISE EN PRESENCE D'UN DONNEUR ET D'UN ACCEPTEUR DE PROTONS -

BADGER et BAUER⁽⁸⁾ furent parmi les premiers à mettre en évidence des complexes moléculaires entre l'alcool méthylique et l'acétone dans des solutions ternaires.

Depuis de nombreux auteurs^(54, 78, 112, 134) ont examiné les associations par liaisons hydrogène entre des vibreurs NH ou OH et des composés basiques, tels que l'éther, l'acétone, la pyridine ou même des dérivés benzéniques.

a) Influence de la concentration en accepteur.

Les spectres infra-rouge des solutions ternaires d'un donneur de protonstrès dilué dans un solvant inerte et additionné d'une quantité convenable d'un accepteur de protons, présentent deux bandes d'absorption $\nu_{(X-H)}$ attribuables l'une au donneur libre, l'autre au donneur associé par liaison hydrogène avec l'accepteur.

Sur la figure III₁ nous présentons à titre d'exemple, les spectres du triéthylsilanol en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, en présence de quantités croissantes de pyridine. La bande fine, située à 3688 cm^{-1} , correspond aux molécules de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ sous forme "monomère". La bande large, située à une fréquence plus basse augmente en intensité avec la concentration en pyridine, elle est attribuée aux vibreurs OH perturbés par les liaisons hydrogène formées entre le triéthylsilanol et la pyridine. La fréquence de l'entité complexée est indépendante de la concentration^(78, 87).

b) Influence de la température.

Un abaissement de température favorise la formation des associations moléculaires, ce qui entraîne une augmentation de l'intensité de la bande associée et une diminution de celle de la bande libre. La figure III₂ nous en donne un exemple pour des solutions de triéthylsilanol-pyridine à trois températures.

Ce refroidissement déplace aussi le maximum de la bande associée vers les basses fréquences ; ce phénomène interprété théoriquement par LIPPINCOTT et ses collaborateurs^(44, 96, 125) a été étudié par BECKER⁽¹⁰⁾.

Pour pallier cette difficulté, nous effectuons toutes nos mesures sur la bande libre.

c) Influence des solvants.

Récemment de nombreux auteurs^(68, 69, 71, 73) ont mis en évidence des complexes spécifiques, dits "complexes de contact" ou "complexes de VAN DER WAALS" entre le vibreur OH et la molécule de solvant située au voisinage de l'atome d'hydrogène de ce vibreur. La technique des solvants mixtes montre un dédoublement des bandes ν_{OH} dans les mélanges de deux solvants comme hexane-sulfure de carbone, et une variation d'intensité relative des deux bandes composantes avec la composition du mélange.

Aucun solvant n'est rigoureusement inerte et HUONG et LASCOMBE⁽⁷²⁾ étudient l'influence du solvant sur la valeur des constantes de formation des complexes par liaison hydrogène en mélange ternaire, ils déduisent que si $K_x \gg 36$, les méthodes classiques de calcul se confondent avec la leur.

De toute façon les constantes d'association obtenues sont toujours des constantes d'équilibre relatives au solvant considéré, dans notre étude le tétrachlorure de carbone.

d) Formules empiriques d'évaluation de l'enthalpie d'association.

La position relative des bandes associée et libre dépend des composés étudiés et la différence $\Delta\nu = \nu_{\text{OH libre}} - \nu_{\text{OH complexé}}$ donne un ordre de grandeur de la force du complexe formé.

Ceci est surtout exact lorsque l'on étudie une série d'accepteurs homologues complexés avec un même donneur.

En 1937, BADGER et BAUER^(7,8) écrivaient "les abaissments de fréquence sont une mesure semi-quantitative des énergies" et FOX et MARTIN⁽⁵⁰⁾ proposaient une relation linéaire entre l'énergie d'une liaison hydrogène, l'abaissement relatif de fréquence et l'énergie de dissociation moyenne du groupement OH prise égale à 113 kcal/mole.

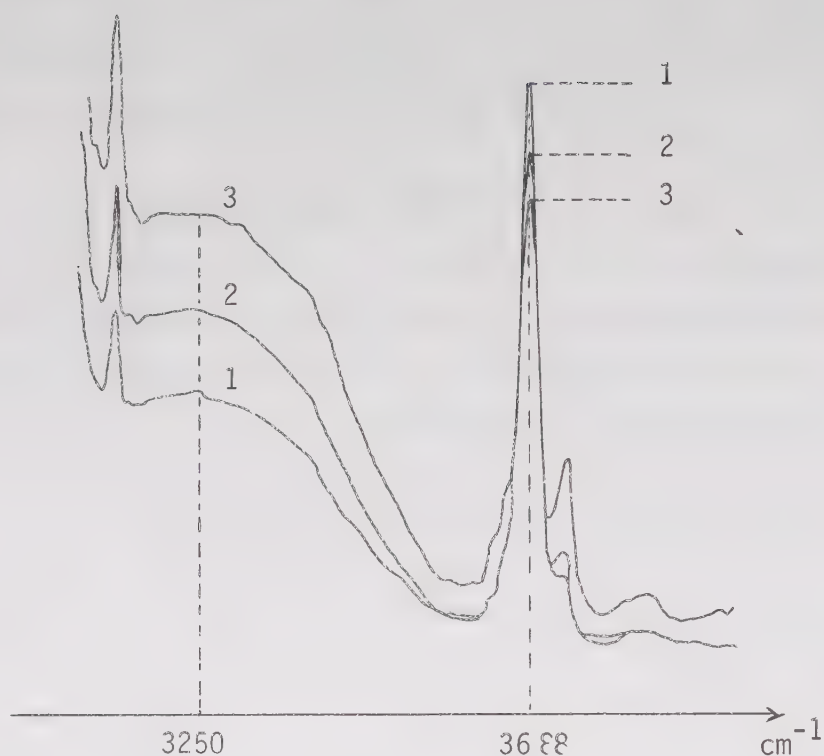
$$- \Delta H^\circ = \Delta\nu/\nu \cdot 113 \quad (\text{en kcal/mole})$$

Ces relations ne sont pas toujours vérifiées. Plusieurs auteurs dont PINEAU⁽¹¹²⁾ constatent qu'il n'y a aucune relation générale entre l'enthalpie d'association ΔH et le déplacement de fréquence $\Delta\nu$.

Toutes les études faites à l'aide du graphique de BADGER et BAUER ou de la formule de FOX et MARTIN pour calculer les énergies d'association, ou pour classer des donneurs ou des accepteurs de protons selon leur aptitude à former des liaisons hydrogène^(86, 147, 148, 150, 151) sont discutables. SANDORFY⁽¹²²⁾ a donné une explication théorique de la non linéarité des relations entre ΔH et $\Delta\nu$ à partir des termes anharmoniques des fréquences ν_{OH} des bandes libre et associée.

Seule la mesure de l'enthalpie de complexation ΔH permet une classification correcte des donneurs ou des accepteurs de protons.

- Figure III₁ -



Spectres infra-rouge de la région des vibrations de valence ν_{OH}
du complexe triéthylsilanol - pyridine à différentes fractions
molaires en pyridine.

Légende.

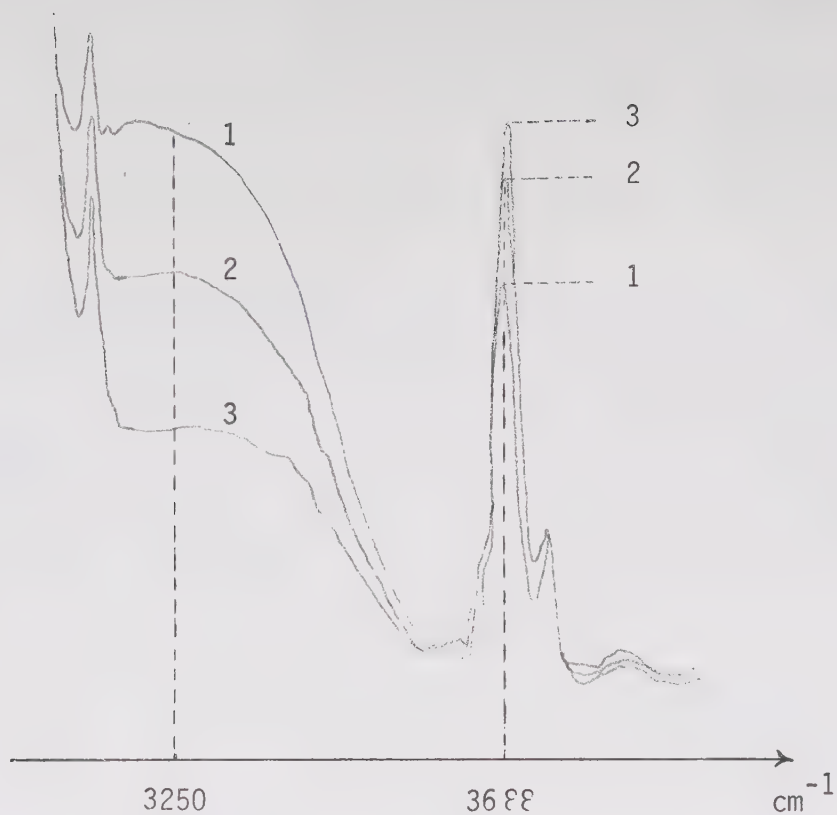
épaisseur de la cellule : $l = 5,75$ mm.

fraction molaire en silanol $x_D^O = 0,0005$

température $\theta = 25^\circ\text{C}$

fraction molaire en pyridine x_A^O	1	$x_A^O = 0,0057$
	2	$x_A^O = 0,0112$
	3	$x_A^O = 0,0144$

- Figure III₂ -



Spectres infra-rouge de la région des vibrations de valence ν_{OH} du complexe triéthylsilanol - pyridine à différentes températures.

Légende. épaisseur de la cellule $l = 1\text{ cm}$

fraction molaire en pyridine $x_A^0 = 0,0113$

fraction molaire en silanol $x_D^0 = 0,0005$

température

1/ $\theta = -10^\circ\text{C}$

2/ $\theta = 20^\circ\text{C}$

3/ $\theta = 50^\circ\text{C}$

Spectres pris au 257 P.E. solvant tétrachlorure de carbone

II - METHODES DE CALCUL DES CONSTANTES DE COMPLEXATION -

Lorsque nous avons en présence un donneur de protons D et un accepteur de protons A en solution diluée dans un solvant inerte, il peut se former un complexe moléculaire par liaison hydrogène selon l'équilibre $A + D \rightleftharpoons C$.

La constante K peut s'exprimer en fonction des concentrations en mole/litre K_c ou des fractions molaires K_x

$$K_c = \frac{C_c}{C_A \cdot C_D} \quad \text{et} \quad K_x = \frac{x_c}{x_A \cdot x_D}$$

K_c s'exprime en litre.mole⁻¹, K_x est un nombre sans unité.

C_A , C_D , C_c et x_A , x_D , x_c sont respectivement les concentrations et les fractions molaires des différentes espèces à l'équilibre.

Les méthodes de calcul sont différentes selon que les bandes libre et associée se recouvrent (cas du complexe butanol-benzène) ou bien sont distinctes. La superposition étant négligeable pour les complexes étudiés, nous nous limitons au cas où il n'y a pas recouvrement. Le calcul est possible soit sur la bande libre du donneur, soit sur la bande du complexe. Nous envisageons les deux cas théoriquement.

A - FORMULES APPROCHEES -

1 - Calcul de K à partir de l'absorbance de la bande libre :

Nous supposons l'autoassociation négligeable, l'équilibre



Les concentrations C_A , C_D et C_C de l'accepteur, du donneur et du complexe à l'équilibre, les concentrations initiales C_A^0 et C_D^0 de l'accepteur et du donneur vérifient les équations

$$C_D = C_D^0 - C_C$$

$$C_A = C_A^0 - C_C$$

Si la concentration en accepteur est beaucoup plus grande que celle en donneur $C_A^0 \gg C_D^0$, alors C_C peut être négligé devant C_A^0 .

L'expression de K_c devient :

$$K_c = \frac{C_c}{C_A \cdot C_D} = \frac{C_D^0 - C_D}{C_A \cdot C_D} = \frac{\frac{C_D^0}{C_D} - 1}{C_A} \approx \frac{\frac{C_D^0}{C_D} - 1}{C_A^0}$$

Nous étudierons sous la même épaisseur deux solutions.

Une solution du donneur seul de concentration C_D^0 , son absorbance est $D_{(v_o)}^0$ à la fréquence v_o du donneur libre.

Une solution ternaire de concentration C_D^0 et C_A^0 . Son absorbance est $D_{(v_o)}$.

La relation de BEER LAMBERT nous permet d'écrire :

$$\frac{C_D^0}{C_D} = \frac{D_{(v_o)}^0}{D_{(v_o)}}$$

et K_c devient :

$$K_c = \frac{\frac{D_{(v_o)}^0}{D_{(v_o)}} - 1}{C_A^0}$$

La valeur de K_c ainsi déterminée est approchée mais cependant correcte si $C_A^0 \geq 10 C_D^0$. Cette formule permet de calculer la constante de complexation sans connaître la concentration en donneur.

2 - Calcul de K à partir de l'absorbance de la bande liée.

La méthode exposée par BENESI et HILDEBRAND⁽¹²⁾ est la plus connue. A la fréquence v_l où apparaît le complexe, le coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{c(v_l)}$ ne peut être déterminé expérimentalement par l'étude de solutions diluées ne contenant que le complexe, car celui-ci est toujours en équilibre avec le donneur et l'accepteur. Soit $D_{c(v_l)}$ l'absorbance de la bande du complexe à la concentration C_c

$$D_{c(v_l)} = \epsilon_{c(v_l)} \cdot C_c \cdot l$$

$$K_c = \frac{C_C}{C_A^0(C_D^0 - C_C)} \quad \text{si l'on admet que } C_A^0 \gg C_D^0$$

$$K_c \cdot C_A^0 \cdot C_D^0 - K_c \cdot C_A^0 \cdot C_C = C_C$$

$$K_c \cdot C_A^0 \cdot C_D^0 = C_C(1 + K_c \cdot C_A^0) = \frac{D_{C(v_1)}}{\epsilon_{C(v_1)} \cdot 1} (1 + K_c \cdot C_A^0)$$

$$\text{d'où } K_c \cdot C_A^0 \cdot C_D^0 \cdot 1 = \frac{D_{C(v_1)}}{\epsilon_{C(v_1)}} (1 + K_c \cdot C_A^0)$$

$$\frac{C_D^0 \cdot 1}{D_{C(v_1)}} = \frac{1}{K_c \cdot C_A^0 \cdot \epsilon_{C(v_1)}} + \frac{1}{\epsilon_{C(v_1)}}$$

Le tracé de la droite représentative des variations du rapport $\frac{C_D^0}{D_{C(v_1)}}$ en fonction de $\frac{1}{C_A^0}$ donne $\epsilon_{C(v_1)}$ et K_c .

7 - FORMULES GENERALES -

Les formules suivantes sont établies à partir de la bande libre pour deux raisons :

- cette bande est fine et son absorbance est déterminée avec une plus grande précision.

- Pour les complexes avec les dérivés cétoniques, les fractions molaires des accepteurs étant de l'ordre de $x_A^O = 0,05$, des bandes harmoniques ou de combinaisons relatives à ces derniers chevauchent parfois la bande large du complexe et il est alors impossible de calculer la constante avec une bonne précision.

Nous avons calculé K en fonction des fractions molaires⁽¹¹⁷⁾.

$$K_x = \frac{x_c}{x_A x_D}$$

avec $x_c = x_A^O - x_A = x_D^O - x_D$

$$K_x = \frac{x_D^O - x_D}{\left[x_A^O - (x_D^O - x_D) \right] x_D} \quad (1)$$

Nous avons posé précédemment

$$a = \frac{M_{CCl_4}}{1000 d_{CCl_4}}$$

$$(a = 0,0972 \text{ à } 25^\circ C)$$

$$x_D^O = a C_D^O$$

$$x_D = a C_D$$

$$\frac{1}{x_A^O} = \frac{a C_A^O + 1}{a C_A^O}$$

soit en portant dans l'équation de K_x

$$K_x = \frac{C_D^O - C_D}{\left[\frac{a C_A^O}{1 + a C_A^O} - a (C_D^O - C_D) \right] C_D} = \frac{C_D^O - C_D}{a C_D \left[\left(\frac{C_A^O}{1 + a C_A^O} \right) - (C_D^O - C_D) \right]}$$

$$K_x = \frac{(C_D^O - C_D) (1 + a C_A^O)}{a C_D \left[C_A^O - (C_D^O - C_D) (1 + a C_A^O) \right]} = \frac{(C_D^O - C_D) + a C_A^O (C_D^O - C_D)}{a C_D \left[C_A^O - (C_D^O - C_D) - a C_A^O (C_D^O - C_D) \right]}$$

La relation de BEER LAMBERT nous donne :

$$\epsilon \cdot l \cdot C_D^O = D^O \quad C_D^O = \frac{D^O}{\epsilon l}$$

$$\epsilon \cdot l \cdot C_D = D \quad C_D = \frac{D}{\epsilon l}$$

D'où en portant dans l'équation en K_x

$$K_x = \frac{\left(\frac{D^O}{\epsilon l} - \frac{D}{\epsilon l} \right) + a C_A^O \left(\frac{D^O}{\epsilon l} - \frac{D}{\epsilon l} \right)}{a \frac{D}{\epsilon l} \left[C_A^O - \frac{D^O - D}{\epsilon l} - \frac{a C_A^O}{\epsilon l} (D^O - D) \right]} = \frac{\left[(D^O - D) + a C_A^O (D^O - D) \right] \epsilon l}{a D \left[C_A^O \epsilon l - (D^O - D) - a C_A^O (D^O - D) \right]}$$

$$K_x = \frac{(D^O - D) (1 + a C_A^O) \epsilon l}{a D \left[C_A^O \epsilon l - (D^O - D) (1 + a C_A^O) \right]} \quad (2)$$

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

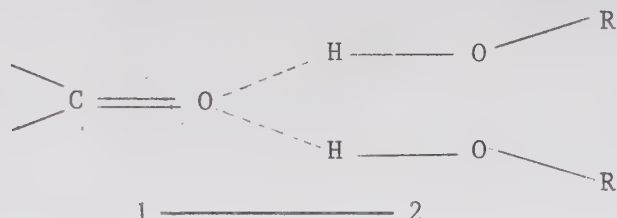
Nous donnons tout d'abord les résultats de l'étude effectuée à température ambiante afin de comparer l'aptitude des trimethylsilanol et trimethylcarbinol à s'associer à quelques accepteurs. Ces alcools sont considérés comme donneurs de protons vis à vis d'une série d'accepteurs et comme accepteurs de protons vis à vis du phénol et du parachlorophénol⁽¹¹⁷⁾.

Nous donnerons ensuite les grandeurs thermodynamiques des complexes formés entre des silanols tertiaires et des accepteurs pyridiniques et cétoniques, obtenues par une étude à différentes températures.

- DETERMINATION DES K_x DES TRIMETHYLSILANOL ET CARBINOL AVEC DIVERS ACCEPTEURS -

1) Conditions expérimentales.

La concentration en donneur doit être suffisamment inférieure à celle de l'accepteur afin d'éviter la formation de complexe du type 1-2. En effet lorsque l'atome accepteur a deux sites basiques (groupement carbonyle par exemple⁽⁸⁷⁾) il y a, dans certaines conditions, formation de complexe 1-2.



D'autre part, si la concentration du donneur n'est pas assez faible et suffisamment inférieure à celle de l'accepteur, il faut tenir compte de la formation d'entités du type 1-n⁽¹⁰⁸⁾



Pour la détermination des constantes d'association K_x , à l'aide de la méthode décrite, il est nécessaire que les alcools et les silanols se trouvent à l'état monomère. Il nous faut donc déterminer le domaine de concentration où toutes les molécules se trouvent à l'état libre.

Les courbes des figures (III₃) représentent le rapport D/l en fonction de la concentration C_D^0 en donneur. Elles définissent le domaine de concentration des entités monomères.

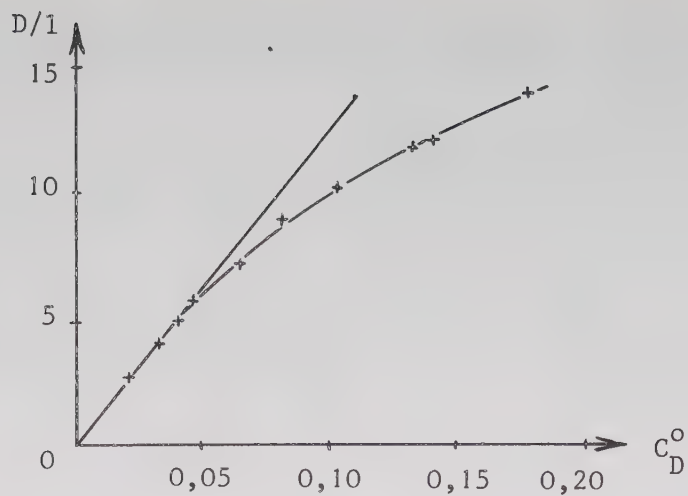
Les courbes permettent aussi une détermination du coefficient d'extinction molaire ϵ_c pour les deux corps à la fréquence de la vibration ν_{OH} libre.

Nous trouvons

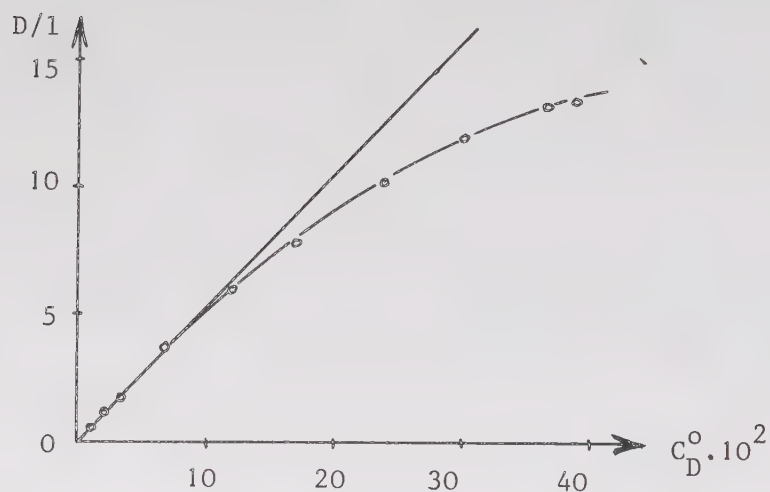
- pour $(CH_3)_3 Si OH$ à $\tilde{\nu} = 3690 cm^{-1}$ $\epsilon_c = 127$
- pour $(CH_3)_3 COH$ à $\tilde{\nu} = 3630 cm^{-1}$ $\epsilon_c = 54$

Nous utiliserons ces valeurs dans le calcul des constantes d'association K_x .

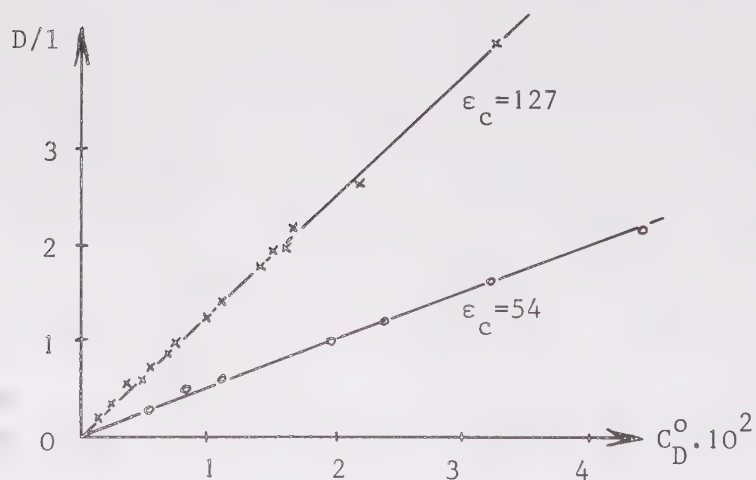
I



II



III



- Figures III₃ -

- I Autoassociation du triméthylsilanol
- II Autoassociation du triméthylcarbinol
- III Détermination graphique des coefficients d'extinction molaire ϵ_c de ces deux alcools.

2 - Trimethylsilanol et tertiobutanol jouent le rôle de donneurs de protons.

Nous avons calculé les constantes d'association K_x des complexes formés entre $(CH_3)_3Si OH$ et $(CH_3)_3 COH$ et les accepteurs suivants : pyridine, quinoléine, acétonitrile, acétone, éther éthylique et furanne.

Le calcul des K_x a été fait à partir de la formule (2).

Les mesures ont été effectuées à une température unique fixe de 25° Celsius. Les résultats obtenus sont résumés sur le tableau III₁.

Remarque - Dans l'ensemble l'incertitude sur K_x est de l'ordre de 10%

Dans le cas particulier des complexes formés avec l'acé-
tonitrile, K_x semble dépendre de la concentration en accepteur et la
détermination de cette constante est peu précise. On peut penser à l'exis-
tence de plusieurs types de complexes en raison de la présence de la
triple liaison et de l'atome d'azote.

3 - Trimethylsilanol et tertiobutanol jouent le rôle d'accepteurs de protons.

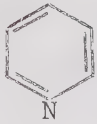
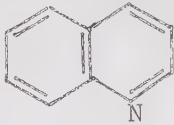
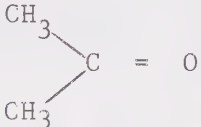
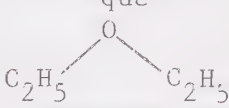
Dans le tableau III₂ , silanol et carbinol sont considérés
comme accepteurs de protons par l'intermédiaire de leur oxygène, les
donneurs sont alors le phénol et le parachlorophénol.

Tableau III₂

Accepteurs	x_D^O	$H-O-\text{C}_6\text{H}_5$ $x_D^O \cdot 10^4$	K_x	$H-O-\text{C}_6\text{H}_4-Cl$ $x_D^O \cdot 10^4$	K_x
$(CH_3)_3SiOH$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	4,11	109	2,06	110
	$4,36 \cdot 10^{-4}$		107		108
	$9,55 \cdot 10^{-4}$		85		97
$(CH_3)_3COH$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	4,11	460	2,06	604
	$6,28 \cdot 10^{-4}$		452		588
	$12,5 \cdot 10^{-4}$		444		574

Tableau III₁

Constantes d'équilibre K_x des complexes $(CH_3)_3SiOH$ -accepteurs et $(CH_3)_3COH$ -accepteurs en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone à la température ambiante ($\theta \approx 25^\circ C$)

Accepteurs	x_A^o	Silanol $x_D^o \cdot 10^4$	K_x	Carbinol $x_D^o \cdot 10^4$	K_x
Pyridine 	$2,22 \cdot 10^{-3}$ $4,57 \cdot 10^{-3}$ $7,03 \cdot 10^{-3}$	4,82	70,5 68,9 68,8	8,55	22,9 23,8 23,9
Quinolineine 	$1,42 \cdot 10^{-3}$ $3,94 \cdot 10^{-3}$ $6,37 \cdot 10^{-3}$	2,81	67,8 66,4 63,2	2,14	21,3 19,9 20,8
Acétonitrile $CH_3 - C \equiv N$	$1,31 \cdot 10^{-2}$ $2,68 \cdot 10^{-2}$ $3,66 \cdot 10^{-2}$	3,38	32,9 23,2 19,3	6,4	18,7 15,5 11,9
Acétone 	$2,45 \cdot 10^{-2}$ $3,45 \cdot 10^{-2}$ $4,52 \cdot 10^{-2}$	5,24	16,3 16,7 14,5	10,26	4,7 6,8 5,6
Ether éthylique 	$2,86 \cdot 10^{-2}$ $5,59 \cdot 10^{-2}$ $7,98 \cdot 10^{-2}$	5,1	6,5 8,2 7,5	10,94	2,9 3,4 2,9
Furanne 	$1,89 \cdot 10^{-2}$ $3,54 \cdot 10^{-2}$ $5,65 \cdot 10^{-2}$	5,08	4,7 4,5 4	8,67	0,43 0,41 0,36

Remarque - Nous avons été obligés d'utiliser des solutions dont les fractions molaires en alcool et en phénol sont du même ordre de grandeur (environ 10^{-4}), afin d'éviter l'autoassociation de ces composés. Dans ces conditions, la formation de complexes de type 1-n déjà cités, peut ne pas être négligeable et expliquer ainsi la diminution systématique de K_x lorsque le rapport $x_{\text{phénol}}/x_{\text{alcool}}$ diminue (108).

DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DES COMPLEXES SILANOLS ACCEPTEURS PYRIDINIQUES ET CETONIQUES -

Nous avons étudié les complexes formés entre les triméthyl, triéthyl et triphénylsilanol d'une part et des accepteurs pyridiniques (pyridine, méthyl 2 pyridine, quinoléine) et cétoniques (acétone, cyclohexanone, méthyl-nonyl-cétone) d'autre part.

1 - Variation du coefficient d'extinction molaire ϵ_x avec la température -

Les constantes d'équilibre K_x des complexes donneur-accepteur sont données par la formule (1).

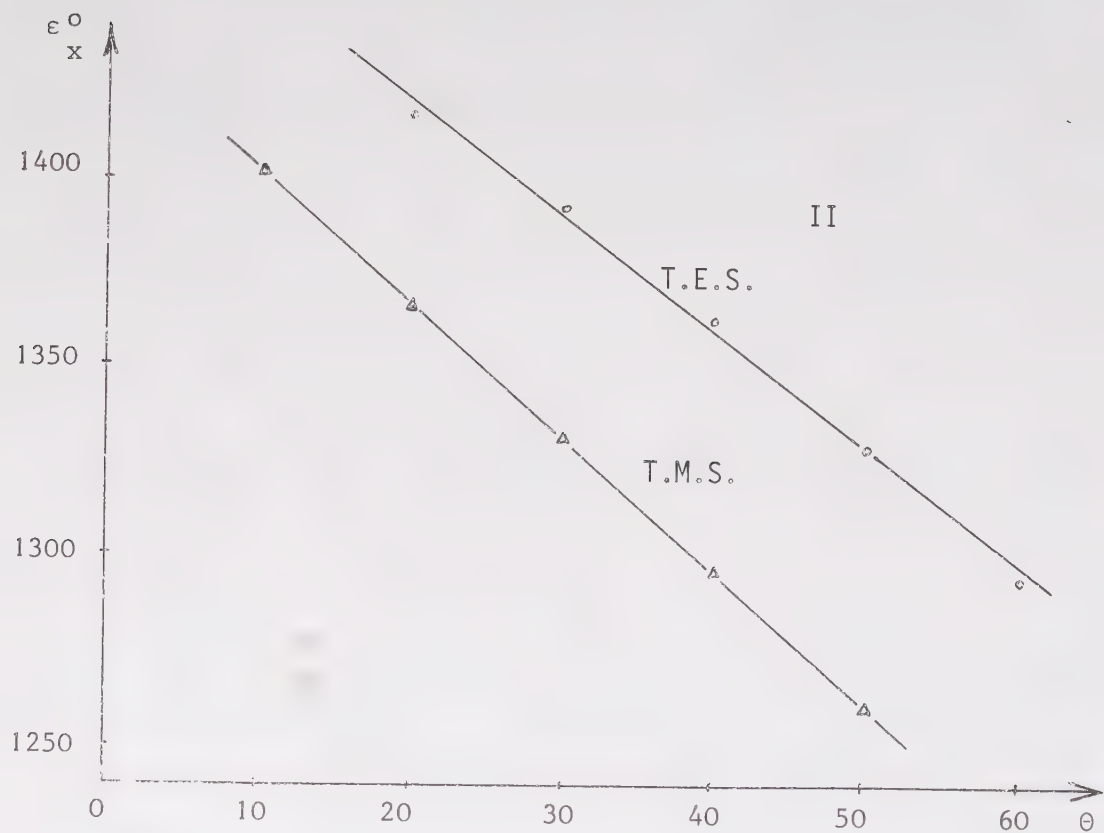
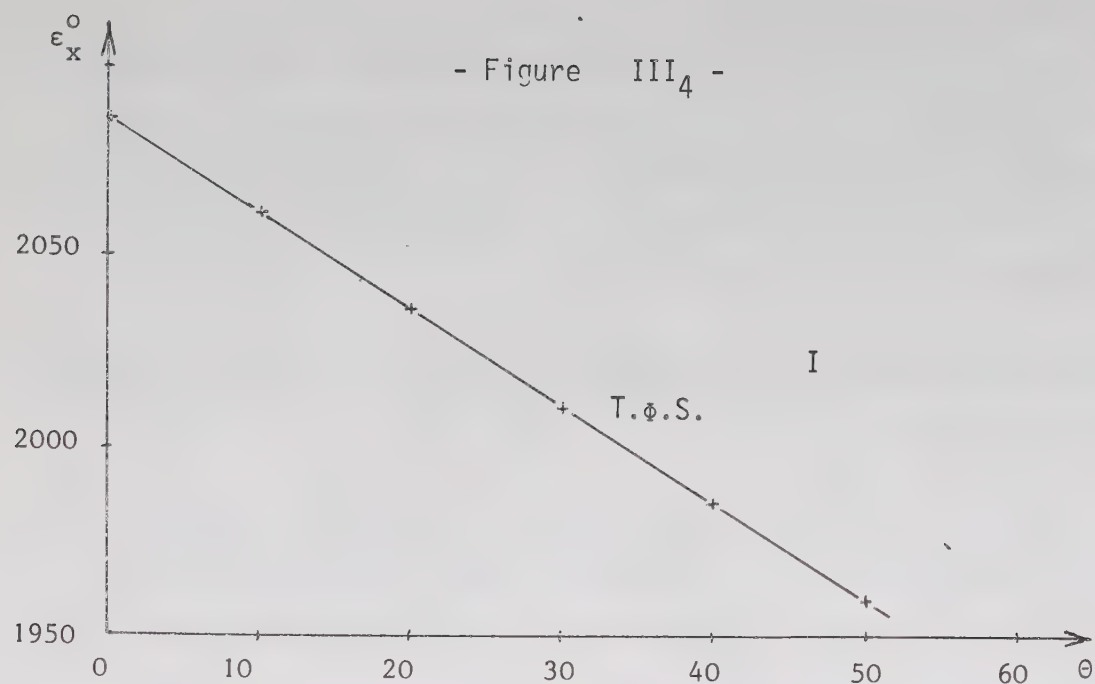
$$K_x = \frac{x_D^0 - x_D}{(x_A^0 - x_D^0 + x_D) x_D}$$

à chaque température, la mesure de l'absorbance permet la détermination de K_x , à condition de connaître ϵ_x^0 .

Dans l'étude de l'autoassociation du triéthylsilanol (IIème partie) l'expérience nous a montré que ce coefficient variait avec la température. Dans une étude préliminaire du donneur seul, nous étudions ses variations ; elles sont représentées sur la figure III₄ (II) [triméthyl et triéthylsilanol], sur la figure III₄ (I) [triphénylsilanol].

Les fractions molaires en triméthyl et triéthylsilanol sont pour tous les complexes de l'ordre de $x_D^0 = 0,0005$ et pour le triphénylsilanol voisines de 0,0004.

Les accepteurs ont des fractions molaires initiales de $x_D^0 = 0,001$ pour les dérivés pyridiniques et $x_D^0 = 0,05$ pour les dérivés cétoniques.



Variations des coefficients d'extinction molaire limite ϵ_X^0 en fonction de la température :

I - pour le triphénylsilanol

II - pour les triméthyl et triéthylsilanols

2 - Valeurs numériques des K_x et grandeurs thermodynamiques.

Nous avons déterminé les constantes d'équilibre K_x pour chaque complexe à différentes températures. Ces résultats permettent d'atteindre les grandeurs thermodynamiques, relatives aux équilibres étudiés.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \text{ Log } k_a \quad (1)$$

$$\Delta H^{\circ} = RT^2 \frac{d \text{ Log } k_a}{dT} \quad (2)$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T} \quad (3)$$

K_a est la constante d'équilibre exprimée en fonction des activités. En solution diluée, on peut admettre que $k_a \approx k_x$

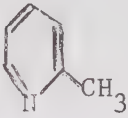
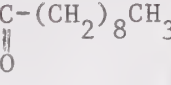
Il faut noter que l'intégration de la relation (2) conduit à

$$\text{Log } K_x = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Cte}$$

à condition d'admettre que ΔH° est constant dans le domaine de température considéré. Nos mesures ayant été faites entre 10 et 50°C, cette approximation⁽⁷⁷⁾ semble justifiée ; les relations linéaires obtenues pour les variations de $\text{Log } K_x$ en fonction de $1/T$ le confirment. A titre d'exemple nous donnons les variations de $\log K_x$ en fonction de $1/T$ pour les complexes, silanol- α -picoline et silanol-undécanone (figures III₆ et III₁₀).

Nous avons déterminé les variations d'enthalpie ΔH° à partir des pentes de ces droites. Les graphes relatifs aux autres complexes sont portés en appendice III (figures III₅, III₇, III₈ et III₉).

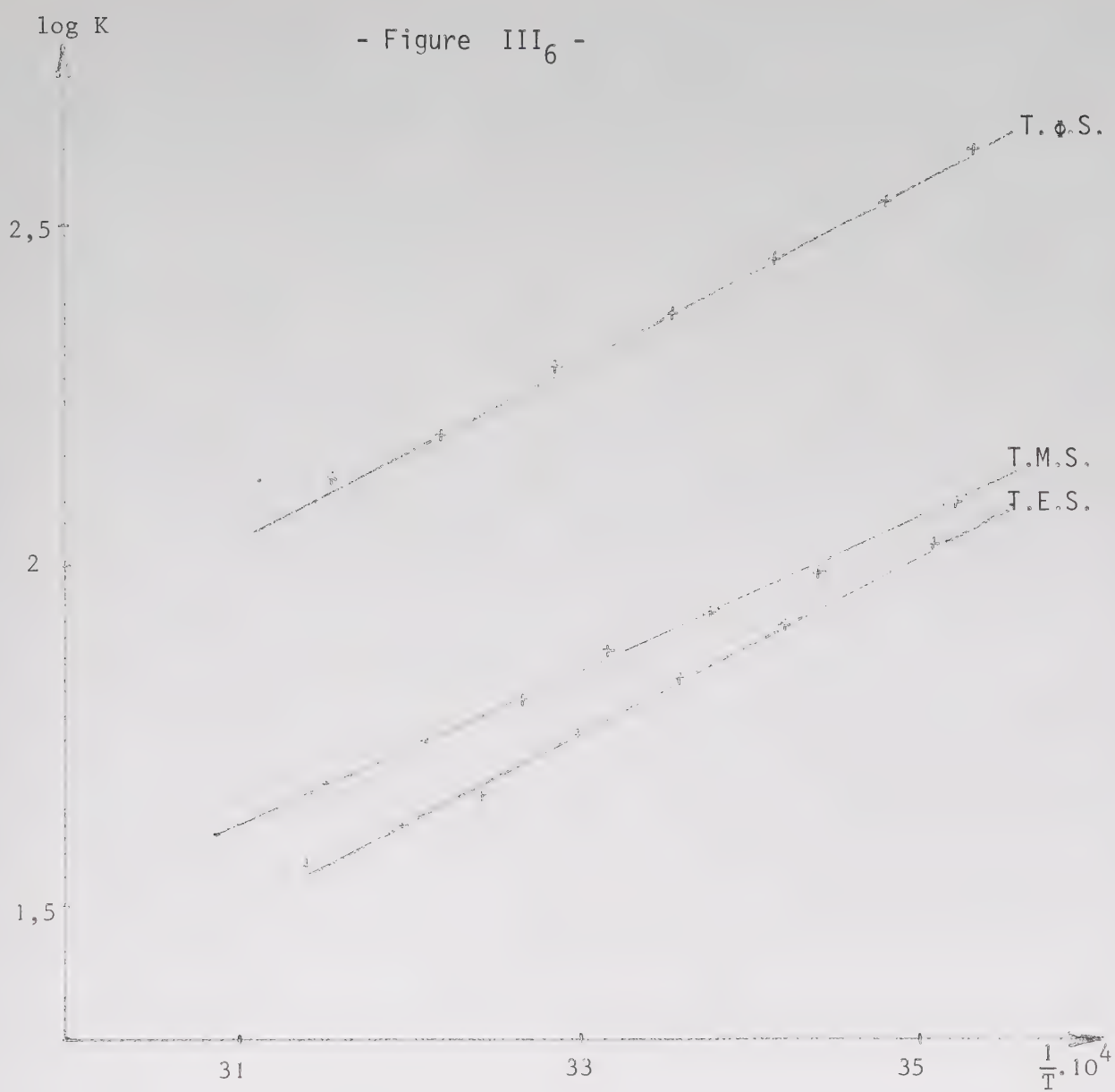
Tableau III₃

Accepteurs	T. M. S.		T. E. S.		T. Ø. S.	
	t en °C	K _x	t en °C	K _x	t en °C	K _x
α - picoline 	10°8	123,2	11°8	107,1	9°8	402,3
	17°6	98,8	19°2	81,1	14°	342,6
	23°	84,3	24°6	68	19°6	282,2
	28°4	72,6	30°2	56,6	24°8	235,2
	33°2	63,2	35°4	46,1	31°2	194,9
	38°2	55,5	39°8	41,4	37°6	154,1
	44°2	48,3	45°4	36,2	44°	134,5
undecanone $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ 	9°8	37,3	6°2	33,9	7°2	52,6
	14°8	34	11°	31,7	11°4	48,3
	20°8	31,5	15°4	29,3	15°5	43,6
	25°8	28,5	21°3	24,8	21°	38,9
	36°	23,7	27°6	21,1	26°5	34,5
	41°	22,8	32°4	20,4	30°	32,2
	45°6	21	36°	18,9	35°8	29,5
			38°8	18,3	41°2	25,8
			44°4	17,1	46°2	22,9

Les valeurs de K_x obtenues à différentes températures pour les complexes silanols- α picoline et silanols-undécanone sont portées sur le tableau III₃.

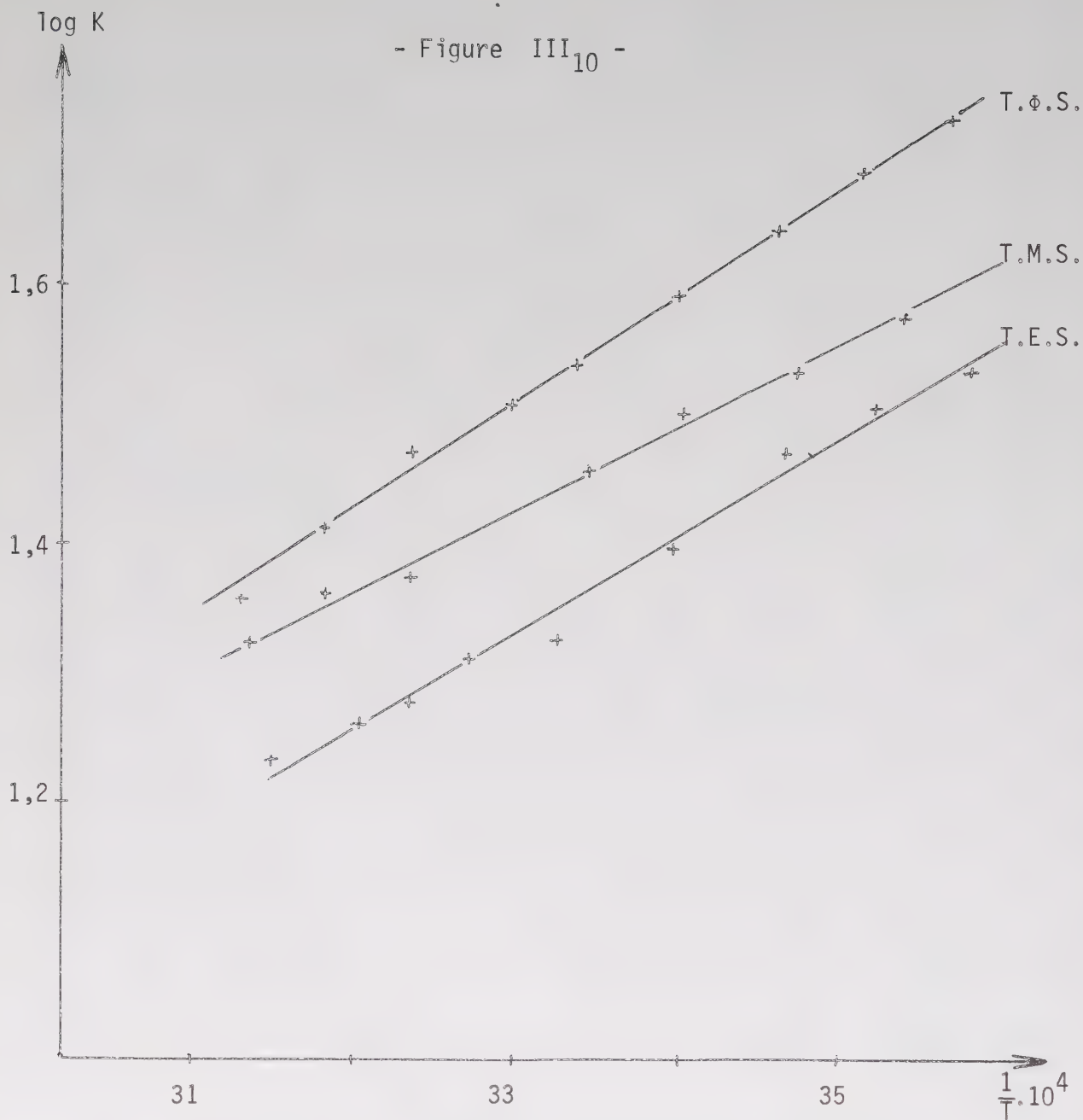
Pour les autres complexes les valeurs de K_x sont données sur les tableaux III₄ et III₅ en appendice III.

- Figure III₆ -



Variations de $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les complexes
silanols- α picoline

- Figure III₁₀ -



Variations de $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les complexes
silanols - undécanone

Tableau III₆

Grandeurs thermodynamiques caractéristiques des complexes étudiés

 α - Picoline

	T.M.S.	T.E.S.	T.Φ.S.
ΔG°_{30}	-2,57	-2,44	-3,20
ΔH°	-5,06	-5,97	-6,10
ΔS°_{30}	-8,22	-11,65	-9,57

Cyclohexanone

T.M.S.	T.E.S.	T.Φ.S.	
-2,02	-2,01	-2,42	ΔG°_{30}
-3,27	-3,65	-3,94	ΔH°
-4,13	-5,41	-5,02	ΔS°_{30}

Pyridine

	T.M.S.	T.E.S.	T.Φ.S.
ΔG°_{30}	-2,63	-2,44	-3,16
ΔH°	-5,44	-5,65	-5,98
ΔS°_{30}	-9,29	-10,59	-9,31

Acétone

T.M.S.	T.E.S.	T.Φ.S.	
-1,88	-1,88	-2,13	ΔG°_{30}
-3,25	-3,58	-3,78	ΔH°
-4,52	-5,61	-5,45	ΔS°_{30}

Quinoline

	T.M.S.	T.E.S.	T.Φ.S.
ΔG°_{30}	-2,49	-2,40	-3,15
ΔH°	-5,34	-5,53	-5,91
ΔS°_{30}	-9,41	-10,33	-9,11

Undecanone

T.M.S.	T.E.S.	T.Φ.S.	
-1,98	-1,85	-2,10	ΔG°_{30}
-2,98	-3,43	-3,72	ΔH°
-3,30	-5,20	-5,35	ΔS°_{30}

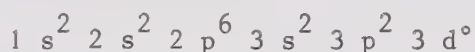
Les valeurs des grandeurs thermodynamiques calculées à partir des constantes K_x sont résumées pour tous les complexes sur le tableau III₆. Les variations d'enthalpie libre ΔG° et d'entropie ΔS° sont calculées à la température de 30°C ; nous les noterons ΔG°_{30} et ΔS°_{30} .

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

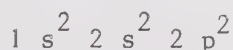
A - LES SILANOLS SONT PLUS "ACIDES" ET MOINS "BASIQUES" QUE LEURS HOMOLOGUES CARBINOLS -

Les résultats expérimentaux montrent que :

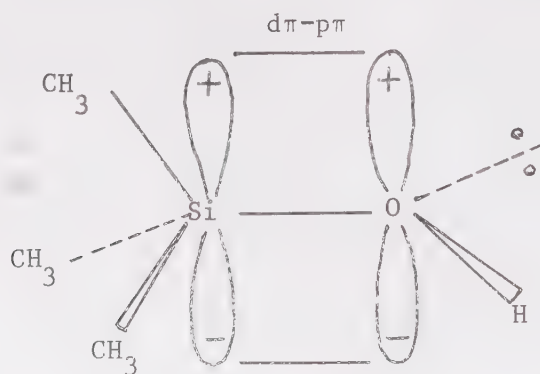
1 - Lorsqu'ils se comportent comme des donneurs de protons, (tableau III₁) le silanol est plus acide que le carbinol^(117, 118, 148). Ceci paraît anormal si nous ne considérons que les électronégativités : pour le carbone elle est de l'ordre de 2,5 et pour le silicium de 1,8. Or, le silicium a des orbitales d vacantes puisque sa configuration électronique s'écrit :



Le carbone ne contient pas de telles orbitales.



L'acidité plus forte des silanols par rapport aux carbinols homologues peut alors s'expliquer aisément par la formation d'une liaison π entre une orbitale p de l'oxygène et les orbitales 3d vacantes du silicium.



Cette liaison $d\pi-p\pi$ se fait avec les électrons de l'oxygène, il apparaît un défaut électronique sur l'oxygène du silanol, et par suite, un déplacement des électrons de l'hydrogène vers l'oxygène. L'hydrogène devient plus positif.

2 - Lorsqu'ils se comportent comme des accepteurs de protons (tableau III₂) le silanol est moins basique que le carbinol. L'explication précédente permet aussi d'interpréter ce résultat. Le doublet électronique qui se trouve sur l'oxygène du carbinol lui confère un caractère basique. Dans le cas du silanol, l'un des doublets n'est plus libre puisqu'il assure la liaison $d\pi-p\pi$. Le silanol aura donc un caractère acide plus marqué et un caractère basique moins accentué que le carbinol correspondant (117, 148).

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES ΔH° , ΔG° et ΔS° DES COMPLEXES FORMES ENTRE DES ACCEPTEURS PYRIDINIQUES ET CETONIQUES ET LES TROIS SILANOLS ETUDIES (93,94)

Les différentes grandeurs thermodynamiques caractéristiques des complexes étudiés sont résumées dans le tableau III₆.

Ces résultats nous suggèrent un certain nombre de remarques

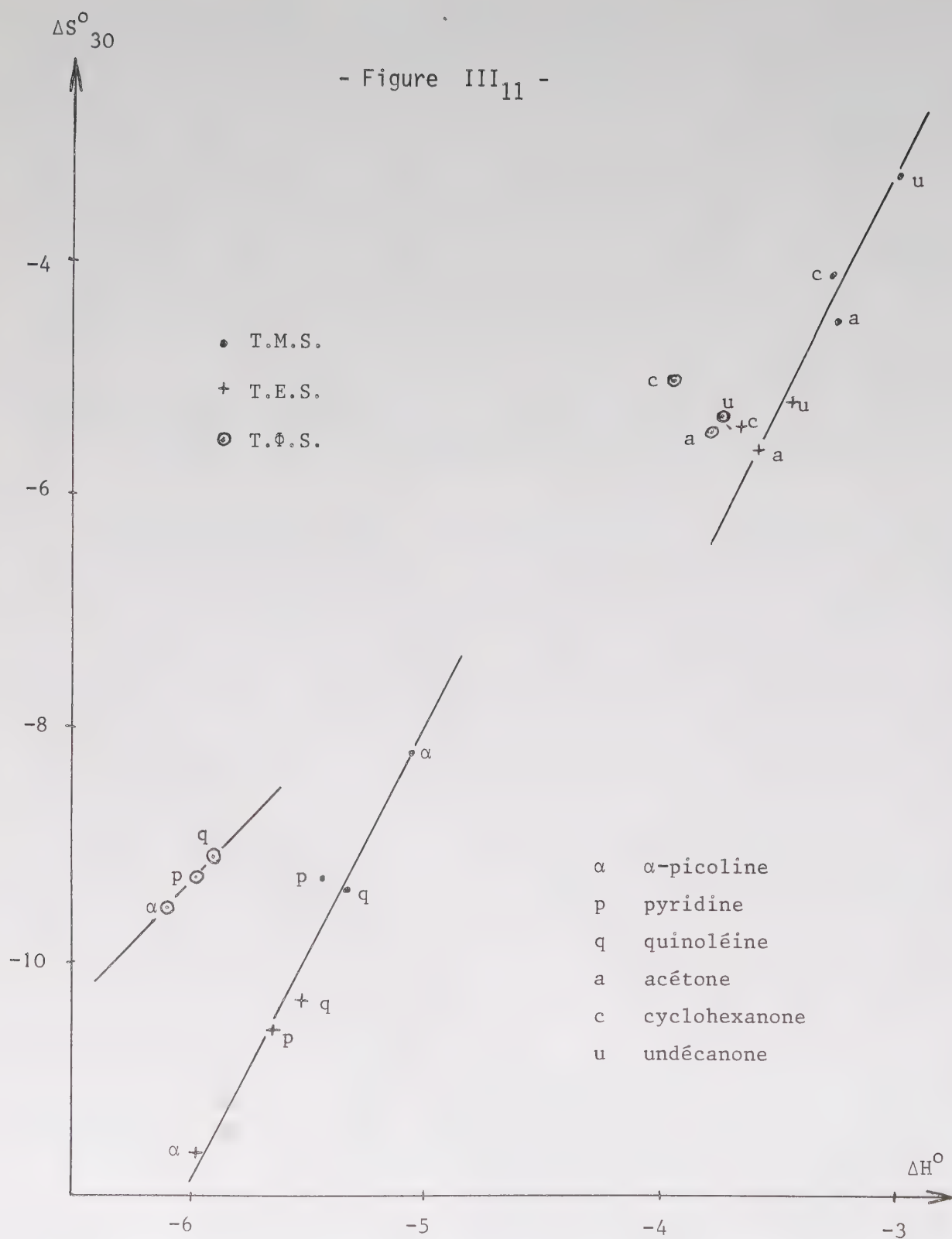
1 - Avec les trois silanols, les accepteurs cétoniques donnent des complexes plus faibles qu'avec les accepteurs pyridiniques.

2 - Les valeurs des constantes K_x , donc des ΔG° sont plus élevées pour le triphénylsilanol que pour les triéthyl et triméthylsilanols ; pour ces derniers les valeurs obtenues sont sensiblement les mêmes.

3 - A l'intérieur même des deux groupes d'accepteurs étudiés, si nous comparons leurs basicités relatives, les dérivés pyridiniques sont dans l'ordre de basicité décroissante: α picoline, pyridine et quinoléine. Les valeurs obtenues avec les cétones confirment la plus grande basicité de la cyclohexanone par rapport à l'acétone et l'undécanone quel que soit le silanol utilisé. L'acétone et l'undécanone sont deux accepteurs de force pratiquement identique.

4 - La figure III₁₁ met en évidence des relations linéaires pour les variations des ΔS° en fonction des ΔH° . Des droites se dessinent en effet pour les complexes formés entre :

- Figure III₁₁ -



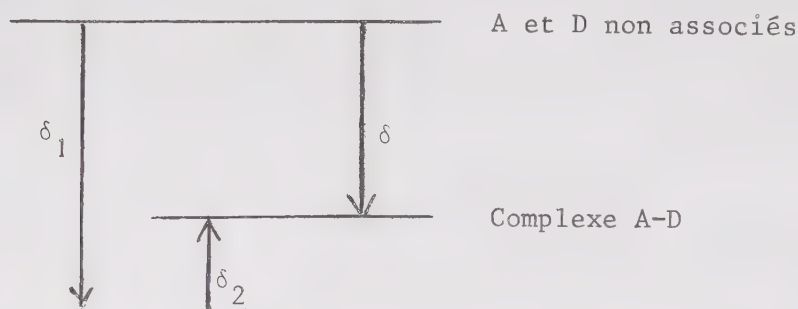
Comparaison des variations d'entropie ΔS°_{30} et d'enthalpie ΔH°
des complexes silanols - accepteurs

- les accepteurs pyridiniques et le triphénylsilanol
- ces mêmes accepteurs et les triméthyl et triethylsilanols
- les cétones et les triméthyl et triethylsilanols

Un résultat identique a été trouvé par PINEAU⁽¹¹²⁾ pour des complexes phénols-accepteurs benzéniques. Il en donne l'interprétation suivante :

"La formation d'une liaison hydrogène entre une molécule de donneur et une molécule d'accepteur entraîne la perte de 6 degrés de liberté de rotation et de translation et le gain de 6 degrés de liberté de vibration interne ."

Soient δ_1 et δ_2 les variations d'entropie correspondantes. En première approximation δ_1 dépendrait de la structure du complexe formé, mais non de sa force ; δ_2 serait inversement proportionnel à la force de ce complexe. La différence $\delta = \delta_1 - \delta_2$ représente la variation d'entropie totale.

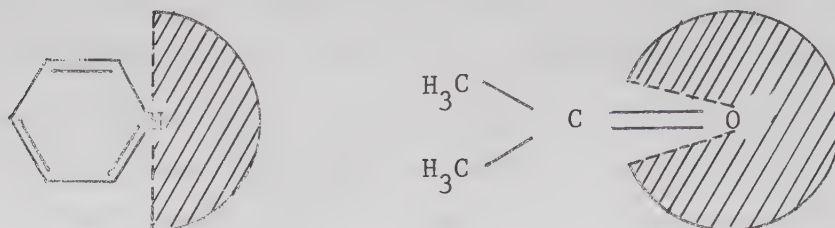


Les relations linéaires entre ΔS° et ΔH° du graphique III₁₁ nous incitent à penser que δ_1 est constant pour les séries observées et que δ_2 est une fonction linéaire, croissante de ΔH° (exemple de la série des dérivés pyridiniques avec les triethyl et triméthylsilanols).

5 - Hypothèse d'explication des différences d'entropie des complexes formés entre les silanols et les deux groupes d'accepteurs.

Les variations d'entropie ΔS° sont de l'ordre de $-10 \text{ cal/}^\circ\text{C}$ pour les complexes silanols-accepteurs pyridiniques et de l'ordre de $-5 \text{ cal/}^\circ\text{C}$ pour les complexes silanols-accepteurs cétoniques (tableau III₆). La géométrie des accepteurs montre que, pour les accepteurs pyridiniques la zone de formation de la liaison hydrogène est plus réduite à cause de l'encombrement stérique du cycle que dans les accepteurs cétoniques.

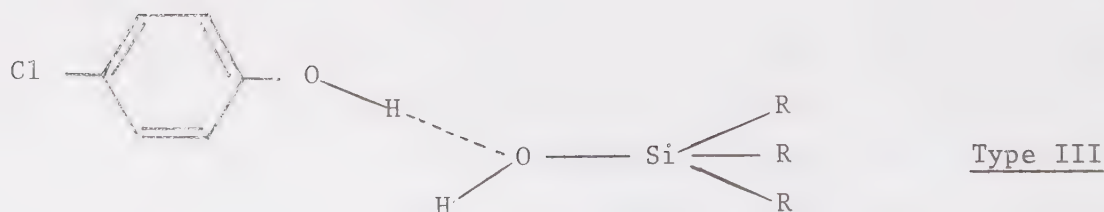
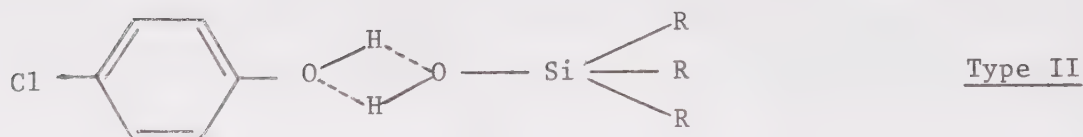
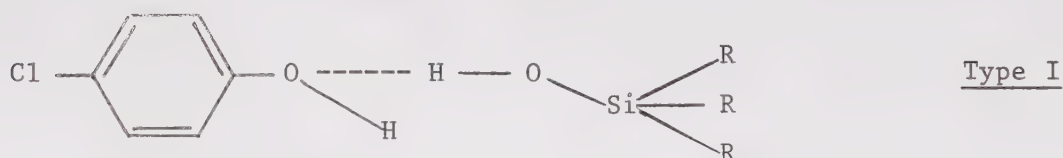
D'une façon générale, la diminution d'entropie est d'autant plus importante que le complexe formé est plus "ordonné" il en est bien ainsi pour la pyridine.



6 - Les silanols considérés comme accepteurs de protons

Les alcools sont généralement considérés comme des donneurs de protons, mais la présence d'un oxygène leur fait jouer le rôle d'accepteurs de protons vis à vis de certains donneurs plus forts qu'eux au sens de LEWIS.

Entre un silanol et le parachlorophénol, trois types de complexes peuvent être envisagés :

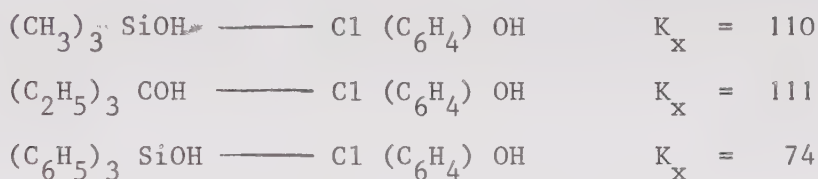


La formation des complexes de types I et II doit perturber la bande ν_{OH} libre du silanol. Seul le complexe du type III peut exister sans entraîner de modification de cette bande. Les concentrations en silanol et parachlorophénol sont faibles ($10^{-4} < x_D^0 < 10^{-3}$) pour éviter l'autoassociation respective de ces deux alcools.

L'examen des spectres montre que le mélange ternaire parachlorophénol silanol- CCl_4 , provoque une diminution de l'absorbance de la bande ν_{OH} du parachlorophénol sans affecter celle du silanol.

Il se forme donc un complexe du type III entre le silanol qui joue le rôle d'accepteur et le parachlorophénol celui de donneur.

Le calcul des constantes K_x à une température de $30^\circ C$ donne les résultats suivants :



L'effet inductif attracteur des groupes phényles responsables de la plus grande acidité du triphénylsilanol rend celui-ci moins accepteur, c'est à dire moins "basique" que les triméthyl et triéthylsilanols.

C H A P I T R E II

ETUDE DES EQUILIBRES SILANOLS + ACCEPTEURS $\rightleftharpoons$ COMPLEXES

EN SOLUTION DILUEE DANS LE TETRACHLORURE DE

CARBONE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I - MODIFICATIONS SPECTRALES OBSERVEES PAR LA MISE EN PRESENCE D'UN ACCEPTEUR ET D'UN DONNEUR DE PROTONS EN SOLUTION DILUEE DANS CCl₄-

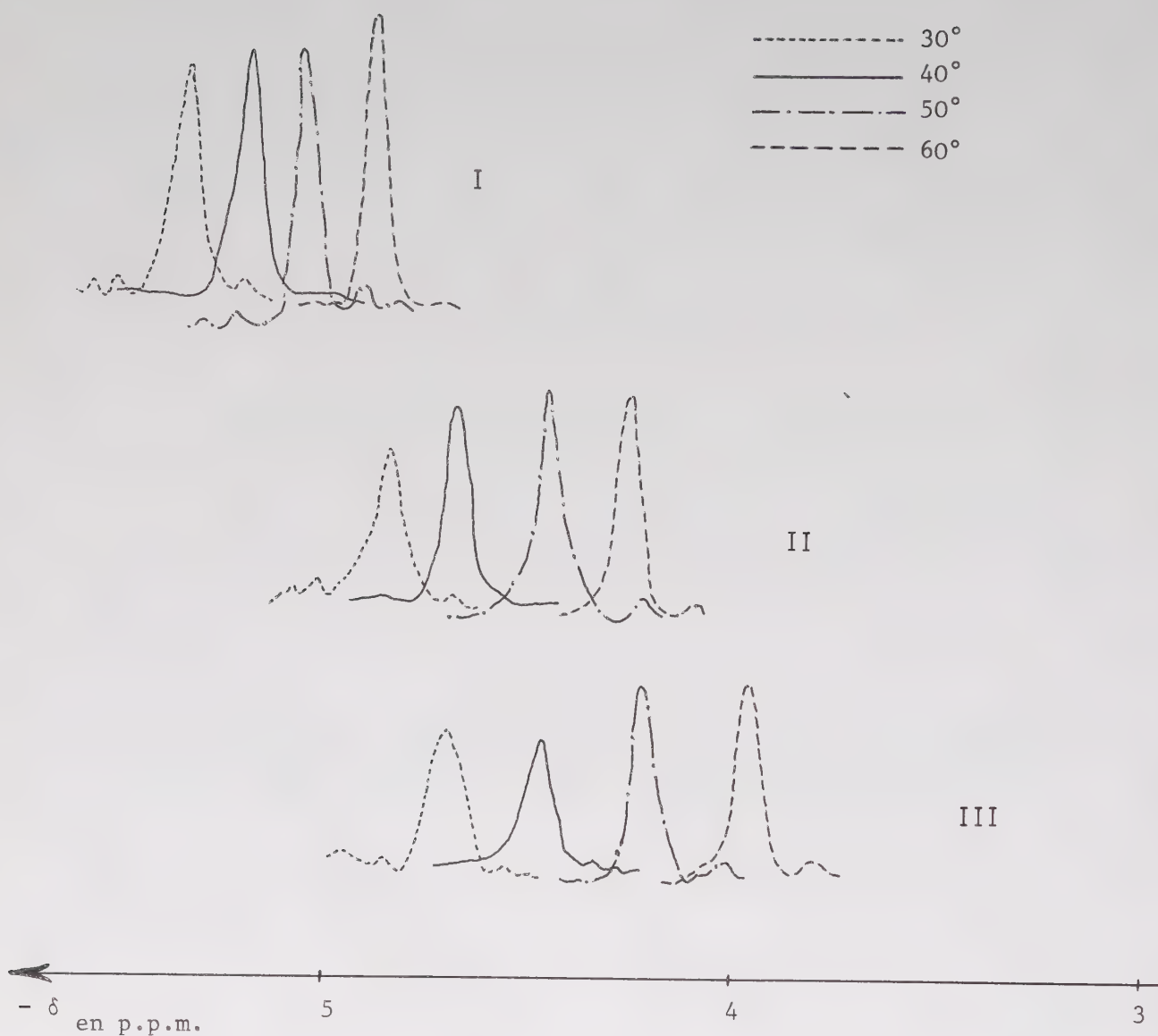
En solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, un donneur de protons (ex : NH, OH...) a un déplacement chimique δ_0 qui, ainsi que nous l'avons déjà vu, dépend peu de la température. Si à une telle solution, nous ajoutons un accepteur, l'environnement électronique du proton du donneur est perturbé par la liaison hydrogène qui s'établit entre le donneur et l'accepteur.

Le déplacement chimique δ est fortement déplacé vers les champs faibles. Une augmentation de température détruit le complexe formé et la bande se déplace alors vers les champs forts (fig. III₁₂).

De nombreuses méthodes de calcul de constantes d'équilibre de complexes par liaison hydrogène^(97, 102), de complexes par transfert de charge^(48, 65), dans des systèmes ternaires ont été publiées. Ces méthodes sont identiques à celles données par BENESI-HILDEBRAND en spectrométrie.

Ces techniques de calcul requièrent que l'un des constituants de l'équilibre (généralement l'accepteur de proton dans les études de liaison hydrogène) soit en fort excès devant l'autre. Ainsi la concentration en complexe formé peut être négligée devant le constituant en excès.

- Figure III₁₂ -



Influence de la fraction molaire en accepteur x_A^0 et de la température sur le déplacement chimique δ du proton hydroxyle dans le complexe $(C_2H_5)_3SiOH - C_5H_5N$

Légende. fraction molaire en pyridine I $x_A^0 = 0,227$
 II $x_A^0 = 0,106$
 III $x_A^0 = 0,0676$

Des concentrations plus faibles sont préférables pour éviter : des changements de propriétés du solvant lui-même, la formation de polymères d'ordre supérieur⁽¹¹⁶⁾ et d'autres anomalies rencontrées dans des méthodes spectroscopiques^(40, 49).

II - CALCUL THEORIQUE DES CONSTANTES DE COMPLEXATION -

Notations utilisées

Le tétraméthylsilane est pris comme référence interne.

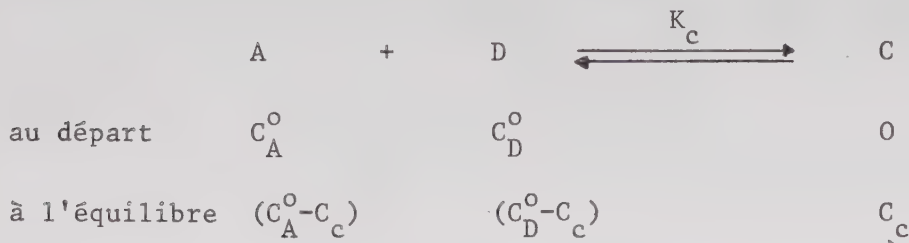
- x_A^0 = fraction molaire de l'accepteur au départ
- x_D^0 = fraction molaire du donneur au départ
- x_A = fraction molaire de l'accepteur à l'équilibre
- x_D = fraction molaire du donneur à l'équilibre
- x_C = fraction molaire du complexe à l'équilibre
- C_A^0 = concentration de l'accepteur au départ
- C_D^0 = concentration du donneur au départ
- C_C = concentration du complexe à l'équilibre
- n_S^0 = nombre de moles de solvant
- n_{ref}^0 = nombre de moles de tétraméthylsilane
- n_A^0 = nombre de moles d'accepteur au départ
- n_D^0 = nombre de moles de donneur au départ
- n_A = nombre de moles d'accepteur à l'équilibre
- n_D = nombre de moles de donneur à l'équilibre
- n_C = nombre de moles de complexe à l'équilibre
- N = nombre total de moles à l'équilibre
- δ_o = Déplacement chimique du proton du silanol sous forme monomère
- δ_c = Déplacement chimique du proton engagé dans le complexe
- δ = Déplacement chimique observé
- K_c = constante de complexation en fonction des concentrations en mole litre⁻¹
- K_x = constante de complexation en fonction des fractions molaires

Nous présentons deux méthodes de calcul des constantes de complexation par R.M.N. dont l'une graphique et itérative est due à NAKANO et HIGUCHI⁽¹⁰⁷⁾.

A - METHODE DE NAKANO M., NAKANO NI. et HIGUCHI⁽¹⁰⁷⁾ -

Les calculs sont faits en supposant que les solutions obéissent aux lois des solutions idéales associées.

Soit la solution d'un donneur D et d'un accepteur A dans un solvant inerte, l'équilibre s'écrit :



la constante d'équilibre a pour expression :

$$K_c = \frac{C_c}{(C_A^0 - C_c)(C_D^0 - C_c)} \quad (1)$$

Le déplacement chimique observé δ sera une combinaison linéaire des déplacements chimiques du proton du complexe formé δ_c et de celui du proton non complexé à l'état du monomère δ_o

$$\delta = \frac{C_c}{C_A^0} \delta_c + \frac{C_A^0 - C_c}{C_A^0} \delta_o \quad (2)$$

La relation (2) satisfait aux conditions limites

- s'il n'y a pas d'accepteur $C_c = 0$ $\delta = \delta_o$
- si tout est complexé $C_A^0 = C_c$ $\delta = \delta_c$

L'équation (2) devient :

$$C_c = \frac{\delta - \delta_o}{\delta_c - \delta_o} C_A^0 \quad (3)$$

De même l'équation (1) devient :

$$K_c C_A^O C_D^O - K_c C_c (C_A^O + C_D^O - C_c) = C_c \quad (4)$$

En portant (3) dans (4) on obtient :

$$K_c C_A^O C_D^O - K_c \frac{\delta - \delta_o}{\delta_c - \delta_o} \cdot C_A^O (C_A^O + C_D^O - C_c) = \frac{\delta - \delta_o}{\delta_c - \delta_o} \cdot C_A^O$$

$$K_c C_A^O (\delta_c - \delta_o) - (\delta - \delta_o) \left[K_c (C_A^O + C_D^O - C_c) + 1 \right] = 0$$

$$\frac{C_A^O}{\delta - \delta_o} = \frac{1}{K_c (\delta_c - \delta_o)} + \frac{C_A^O + C_D^O - C_c}{\delta_c - \delta_o} \quad (5)$$

L'équation (5) contient deux inconnues C_c et δ_c qui peuvent être calculées par un procédé d'itération, basé sur des approximations successives.

1 - Considérons dans une première étape C_c négligeable devant $(C_A^O + C_D^O)$ et traçons la courbe $\frac{C_A^O}{\delta - \delta_o} = f(C_A^O + C_D^O)$

La pente de la droite qui passe au mieux par les points obtenus donne une valeur approchée de $\frac{1}{\delta_c - \delta_o}$

2 - Cette valeur est introduite dans l'équation (3) et donne une première valeur approximative de C_c qui est rapportée dans l'équation (5).

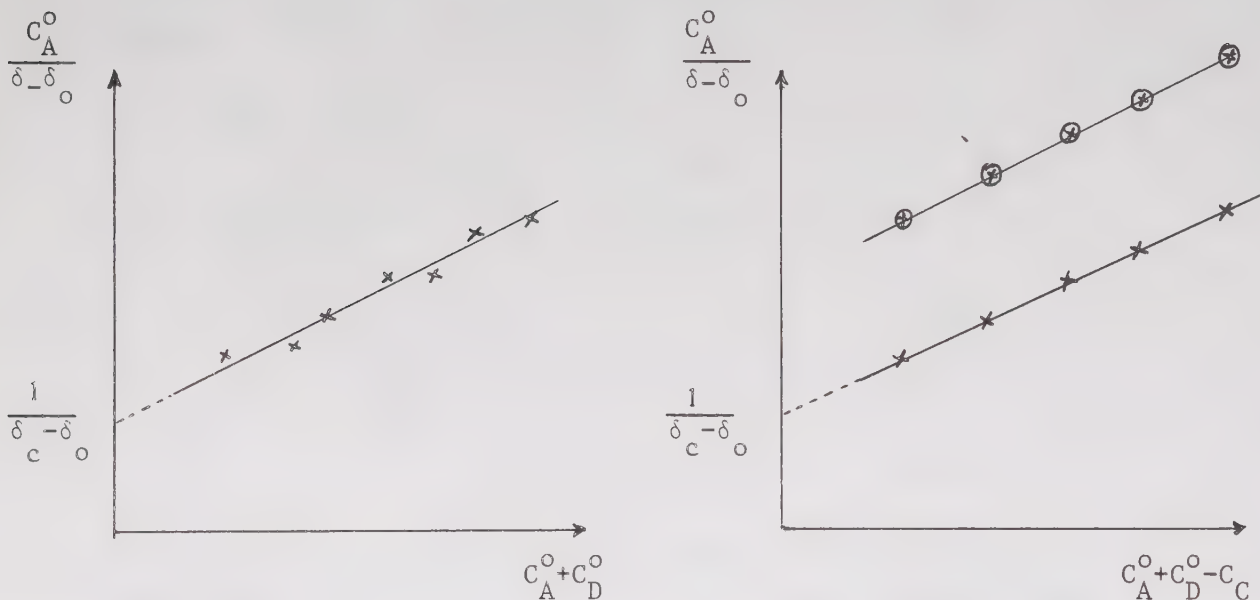
Nous traçons alors la courbe :

$$\frac{C_A^O}{\delta - \delta_o} = f(C_A^O + C_D^O - C_c)$$

3 - La pente de la droite donne une valeur plus correcte de $\frac{1}{\delta_c - \delta_o}$ que l'on introduit à nouveau dans l'équation (3).

4 - Ces opérations sont répétées jusqu'à l'obtention de deux valeurs successives identiques pour la pente.

On en déduit alors les valeurs de δ_c et K_c



Conditions d'utilisation.

1 - Une étude de l'autoassociation du donneur seul doit être faite au préalable. Elle permet la détermination de la valeur δ_o , obtenue par extrapolation des courbes $\delta = f(C_D^O)$ ou $\delta = f(x_D^O)$ à différentes températures.

2 - Dans le cas où $C_A^O \gg C_D^O$ il y a simplification de l'équation(5).

$$\frac{1}{\delta - \delta_o} = \frac{1}{K_c (\delta_c - \delta_o)} + \frac{1}{C_A^O} + \frac{1}{\delta_c - \delta_o} \quad (6)$$

en traçant la courbe $\left(\frac{1}{\delta - \delta_o}\right) = f\left(\frac{1}{C_A^o}\right)$ on détermine directement les valeurs de K_c et de δ_c .

B - NOTRE METHODE DE CALCUL -

Soit l'équilibre



au départ $\cdot \quad x_D^o \quad \quad x_A^o \quad \quad 0$

à l'équilibre $x_D \quad \quad x_A \quad \quad x_c$

Le déplacement chimique observé δ est une combinaison linéaire de δ_o et δ_c .

$$\delta = a \delta_o + a_1 \delta_c \quad (1)$$

avec $a = \frac{n_D}{n_D + n_c} \quad \quad a_1 = \frac{n_c}{n_D + n_c}$

La constante d'équilibre K_x s'écrit :

$$K_x = \frac{x_c}{x_A x_D} = \frac{n_c (n_A^o + n_D^o + n_S^o + n_{ref}^o)}{(n_A^o - n_c) \cdot n_D}$$

En effet le nombre total de moles à l'équilibre est :

$$N = n_S^o + n_{ref}^o + n_D + n_A + n_c = n_S^o + n_{ref}^o + n_A^o + n_D$$

et $x_c = \frac{n_c}{N} \quad \quad x_A = \frac{n_A}{N} \quad \quad x_D = \frac{n_D}{N}$

$$K_x = \frac{n_c}{n_A n_D} N = \frac{n_D^o - n_D}{n_D (n_A^o - n_c)} N = \frac{(n_D^o - n_D) N}{n_D (n_A^o - n_D^o + n_D)} \quad (2)$$

L'équation (1) du déplacement chimique devient :

$$\delta = \frac{n_D}{n_D^0} \delta_o + \frac{n_D^0 - n_D}{n_D^0} \delta_c = n_D \left[\frac{\delta_o}{n_D^0} - \frac{\delta_c}{n_D^0} \right] + \delta_c$$

$$\delta - \delta_c = n_D \frac{\delta_o - \delta_c}{n_D^0}$$

le nombre de moles du donneur à l'équilibre s'écrit

$$n_D = n_D^0 \cdot \frac{\delta - \delta_c}{\delta_o - \delta_c} \quad (3)$$

Soit en portant la valeur de n_D (3) dans l'équation de K_x (2)

$$K_x = \frac{N n_D^0 \left[1 - \frac{\delta - \delta_c}{\delta_o - \delta_c} \right]}{\frac{\delta - \delta_c}{\delta_o - \delta_c} \cdot n_D^0 \left[n_A^0 - n_D^0 + n_D \right]}$$

$$K_x = N \cdot \frac{\delta_o - \delta}{(\delta - \delta_c) (n_A^0 - n_D^0 + n_D)}$$

Maïs $N = n_D + n_A^0 + n_S^0$

$$K_x = \frac{n_D + n_A^0 + n_S^0 (\delta_o - \delta)}{(n_A^0 + n_D - n_D^0) (\delta - \delta_c)}$$

Soit en définitive :

$$K_x = \frac{n_D^0 (\delta - \delta_c) + (n_A^0 + n_S^0) (\delta_o - \delta_c)}{n_A^0 (\delta_c - \delta_c) + n_D^0 (\delta - \delta_o)} \cdot \frac{\delta_o - \delta}{\delta - \delta_c}$$

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Remarque. Théoriquement les fractions molaires en silanol ne devraient correspondre qu'à des entités monomères ; à de telles concentrations le pic du complexe s'élargit et n'est plus visible expérimentalement. Pour pallier cet inconvénient, nous expérimentons à des fractions molaires en donneur légèrement supérieures, en supposant que la complexation l'emporte sur l'autoassociation.

Pour confirmer les résultats obtenus par infrarouge, nous analysons par R.M.N. les mêmes complexes.

Les calculs des K_x sont effectués en utilisant les deux méthodes décrites.

La fraction molaire en silanol est de l'ordre de 0,006 dans tous les équilibres considérés. Les déplacements chimiques δ sont mesurés par rapport aux protons du tétraméthylsilane.

A titre d'exemple, nous donnons les valeurs expérimentales à diverses fractions molaires en accepteur, en fonction de la température pour les complexes triéthylsilanol - pyridine et triéthylsilanol - acétone (tableau III₇ et III₈).

Les figures III₁₃ et III₁₄ représentent la détermination de K_x à l'aide de la formule de NAKANO simplifiée⁽⁶⁾ pour les complexes définis ci-contre.

Les figures permettant le calcul des K_x par la méthode de NAKANO n'ont pu être représentées dans ce travail vu leurs dimensions, nous donnons simplement le résultat.

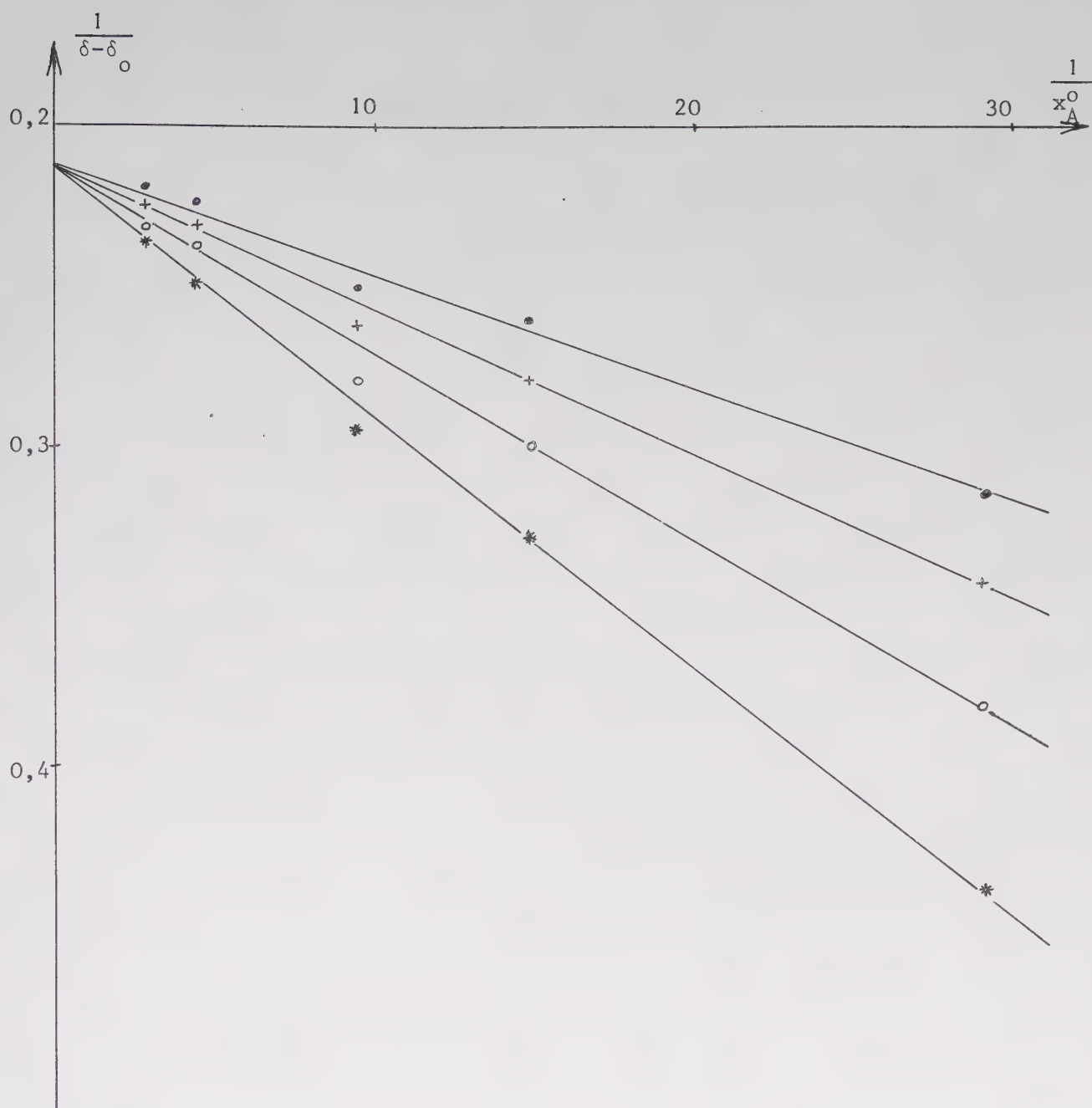
Les valeurs de K_x et δ_c obtenues sont résumées sur les tableaux III₉ et III₁₀.

Tableau III₇ - Complexe (C₂H₅)₃SiOH + Pyridine

θ	x_A^O	0,03432	0,06757	0,1062	0,2275	0,3569
30°	$-\delta =$	4,066	4,725	4,875	5,375	5,466
	$\frac{-1}{\delta - \delta_O} =$	0,315	0,261	0,252	0,224	0,219
40°	$-\delta =$	3,816	4,491	4,716	5,225	5,350
	$\frac{-1}{\delta - \delta_O} =$	0,343	0,278	0,262	0,231	0,225
50°	$-\delta =$	3,516	4,233	4,483	5,100	5,216
	$\frac{-1}{\delta - \delta_O} =$	0,382	0,300	0,279	0,238	0,232
60°	$-\delta =$	3,175	3,950	4,283	4,908	5,142
	$\frac{-1}{\delta - \delta_O} =$	0,440	0,328	0,296	0,249	0,236

Tableau III₈ - complexe (C₂H₅)₃SiOH + A cétone

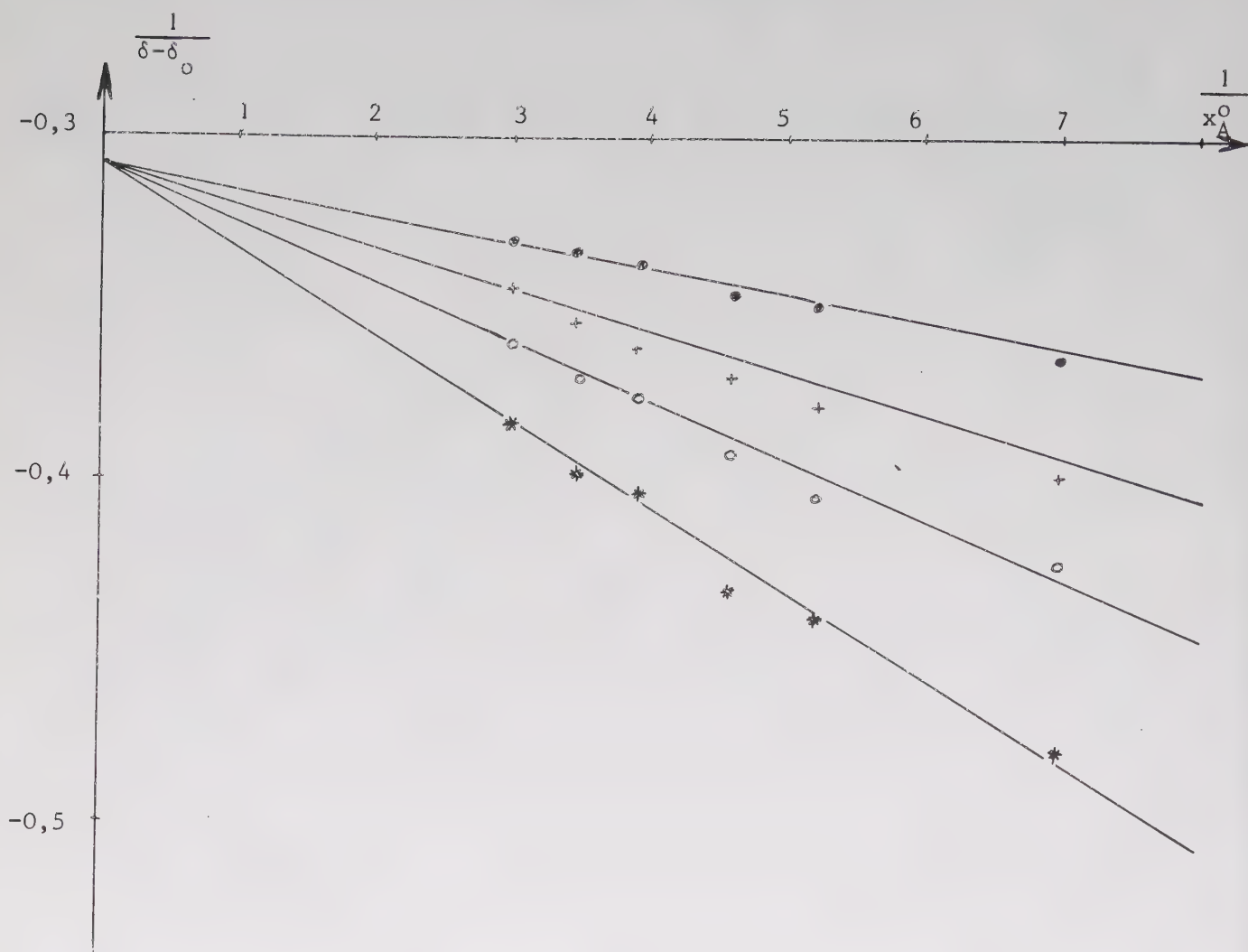
θ	x_A^O	0,0877	0,0942	0,1435	0,1908	0,2157	0,2550
0°	$-\delta =$	3,484	3,510	3,667	3,785	3,810	3,887
	$\frac{-1}{\delta - \delta_O} =$	0,390	0,386	0,364	0,349	0,346	0,337
15°	$-\delta =$	3,162	3,213	3,432	3,565	3,623	3,690
	$\frac{-1}{\delta - \delta_O} =$	0,446	0,436	0,398	0,378	0,370	0,361
27°	$-\delta =$	2,904	3,003	3,278	3,395	3,471	3,579
	$\frac{-1}{\delta - \delta_O} =$	0,504	0,480	0,424	0,404	0,392	0,376
40°	$-\delta =$	2,632	2,668	3,012	3,193	3,235	3,395
	$\frac{-1}{\delta - \delta_O} =$	0,584	0,572	0,478	0,440	0,432	0,404



- Figure III₁₃ -

D étermination graphique des constantes K_x à différentes températures
du complexe triéthylsilanol-pyridine par la méthode
de NAKANO simplifiée

<u>Légende</u>	Température	
$\bullet$	$t = 30^\circ\text{C}$	
$+$	$t = 40^\circ\text{C}$	
$\circ$	$t = 50^\circ\text{C}$	
$*$	$t = 60^\circ\text{C}$	



- Figure III₁₄ -

Détermination graphique des constantes K_x à différentes températures du complexe triéthylsilanol - acétone par la méthode NAKANO simplifiée.

Légende

Température

- $t = 0^\circ\text{C}$
- + $t = 15^\circ\text{C}$
- $t = 27^\circ\text{C}$
- * $t = 40^\circ\text{C}$

- Tableau III₉ -

Valeurs calculées de K_x et δ_c par les deux méthodes
pour les complexes silanols-pyridine

Silanol	θ	NAKANO simplifiée		NAKANO		par notre méthode	
		K_x	$\begin{matrix} -\delta_c \\ -(\delta_c - \delta_o) \end{matrix}$	K_x	$\begin{matrix} -\delta_c \\ -(\delta_c - \delta_o) \end{matrix}$	K_c	$\begin{matrix} -\delta_c \\ -(\delta_c - \delta_o) \end{matrix}$
T.M.S.	40°	64,7	6,11 (5,21)	67,9	6,06 (5,16)	64,7	5,97 (5,07)
	27°	95,9	6,11 (5,21)	98,6	6,08 (5,18)	93,4	6,05 (5,15)
	15°	143,9	6,11 (5,21)	146,2	5,99 (5,09)	132,1	6,10 (5,20)
	0°C	248,4	6,11 (5,21)	243,2	6,10 (5,20)	234	5,98 (5,08)
T.E.S.	60°	26,5	5,66 (4,74)	29	5,57 (4,65)	24,4	5,65 (4,73)
	50°	35,1	5,66 (4,74)	39,7	5,57 (4,65)	33,8	5,70 (4,78)
	40°	45,4	5,66 (4,74)	53	5,61 (4,69)	46,5	5,60 (4,68)
	30°	58,8	5,66 (4,74)	70	5,68 (4,76)	62,4	5,66 (4,74)
T.Φ.S.	50°	102,5	3,59 (1,53)	100	3,58 (1,52)	91,3	3,62 (1,56)
	40°	138,2	3,59 (1,53)	141,2	3,60 (1,56)	130,5	3,61 (1,55)
	27°C	210	3,59 (1,53)	215	3,55 (1,49)	206	3,60 (1,54)
	15°C	335	3,59 (1,53)	346	3,57 (1,51)	320	3,58 (1,52)

Tableau III₁₀

Valeurs calculées de K_x par les deux méthodes pour les
complexes des 3 silanols avec l'acétone

	Θ	NAKANO simplifiée	NAKANO	CALCULEE
		K_x	K_x	K_x
$(CH_3)_3SiOH$	40°	13,25	14,7	14
	27°	18,2	20,6	19,6
	15°	26,1	29,4	26,6
	0°	42,2	47,3	43,5
$(C_2H_5)_3SiOH$	40°	12,6	13,1	12,7
	27°	17,9	19,6	18,4
	15°	25,25	27,9	25,1
	0°	42,7	44,1	42,9
Φ_3SiOH	50°	17,4	18,8	18
	40°	22,4	24,7	23,4
	27°	31,8	35,1	33,3
	15°	45,2	48,4	46,2

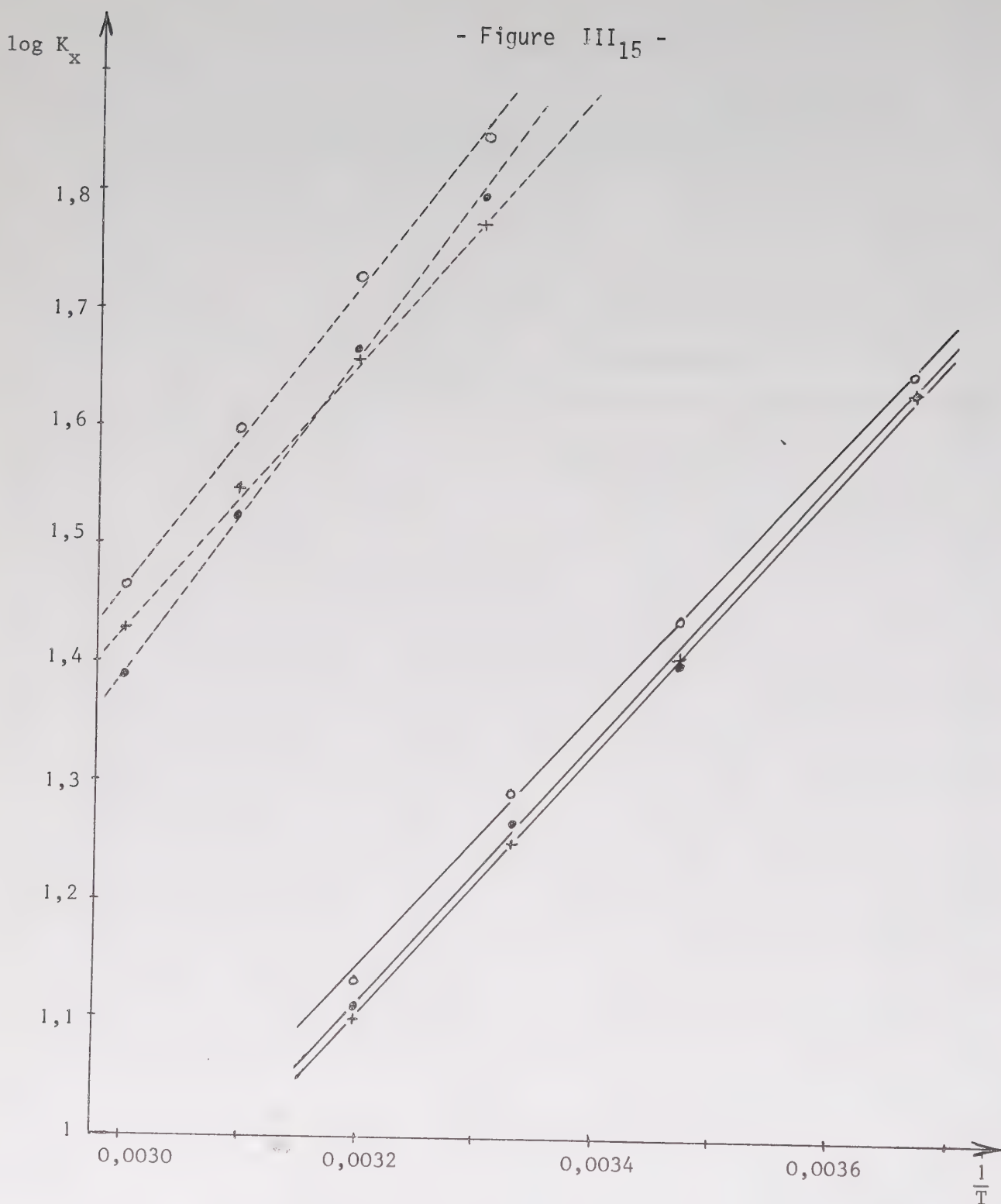
Les valeurs des grandeurs thermodynamiques des complexes formés entre les silanols d'une part, l'acétone et la pyridine d'autre part, sont résumées sur les tableaux III₁₁ et III₁₂ selon les deux méthodes de calcul :

- 1 - NAKANO simplifiée
- 2 - NAKANO
- 3 - Notre méthode de calcul.

Tableau III₁₁

Grandeurs thermodynamiques des complexes silanol-pyridine
calculées à partir des deux méthodes

Silanol	Grandeurs thermodynamiques	NAKANO simplifiée	NAKANO	Calculée
(CH ₃) ₃ SiOH	$-\Delta H^{\circ}$ en Kcal mole ⁻¹	5,84	5,24	5,52
	$-\Delta G_{30}^{\circ}$ en Kcal mole ⁻¹	2,70	2,73	2,69
	$-\Delta S_{30}^{\circ}$ cal mole ⁻¹ degré ⁻¹	10,35	8,28	9,34
(C ₂ H ₅) ₃ SiOH	$-\Delta H^{\circ}$	5,30	5,85	6,11
	$-\Delta G_{30}^{\circ}$	2,46	2,57	2,50
	$-\Delta S_{30}^{\circ}$	9,37	10,8	11,9
Φ_3 SiOH	$-\Delta H^{\circ}$	5,98	6,20	6,41
	$-\Delta G_{30}^{\circ}$	3,15	3,20	3,14
	$-\Delta S_{30}^{\circ}$	9,27	9,9	10,8



Légende

- + par la méthode de NAKANO simplifiée
- o par la méthode de NAKANO
- par notre méthode

Tableau III₁₂

Grandeurs thermodynamiques des complexes silanol-acétone
calculées à partir des deux méthodes

Silanol	Grandeurs Thermodynamiques	NAKANO simplifiée	NAKANO	Notre méthode
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	$-\Delta H^\circ$ en Kcal mole ⁻¹	4,87	4,92	4,74
	$-\Delta G^\circ_{30}$ Kcal mole ⁻¹	1,72	1,78	1,74
	$-\Delta S^\circ_{30}$ cal mole ⁻¹ degré ⁻¹	10,42	10,36	9,90
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	$-\Delta H^\circ$	5,1	4,94	4,94
	$-\Delta G^\circ_{30}$	1,69	1,74	1,70
	$-\Delta S^\circ_{30}$	11,2	10,56	10,66
$\Phi_3\text{SiOH}$	$-\Delta H^\circ$	5,10	5,01	4,97
	$-\Delta G^\circ_{30}$	2,05	2,09	2,06
	$-\Delta S^\circ_{30}$	10,06	9,62	9,27

Un exemple de détermination de ΔH est fourni sur la figure III₁₅ pour les complexes triéthylsilanol-pyridine et triéthylsilanol-acétone,

Les enthalpies de formation des complexes des triméthyl et triphénylsilanol, avec l'acétone et la pyridine sont obtenues à l'aide des figures III₁₆ et III₁₇ en appendice III.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS -

A - Considérons les valeurs de K_x à 30°C. -----x-----

1 - Pour les complexes silanols-pyridine (tableau III₉)

T.M.S. - pyridine	$K_x \approx 90$
T.E.S. - pyridine	$K_x \approx 63$
T.Φ.S. - pyridine	$K_x \approx 188$

2 - Pour les complexes silanols-acétone (tableau III₁₀)

T.M.S. - acétone	$K_x \approx 18$
T.E.S. - acétone	$K_x \approx 17,7$
T.Φ.S. - acétone	$K_x \approx 30$

Le triphénylsilanol apparaît comme le donneur le plus fort, T.M.S. et T.E.S. sont du même ordre de grandeur. Ces résultats sont logiques. L'encombrement stérique dans la complexation joue un rôle secondaire et la force des donneurs est régie par l'effet inductif des groupements liés à l'atome de silicium. Le T.Φ.S. dont l'autoassociation est diminuée par encombrement stérique, donne des complexes plus forts que les T.E.S. et T.M.S., à cause de l'effet inductif très attracteur des groupements phényles. T.M.S. et T.E.S. sont des donneurs de protons de force équivalente. Les effets inductifs des méthyles et des éthyles sont équivalents et l'encombrement plus élevé des éthyles influence peu la force du donneur.

B - Considérons les valeurs des grandeurs thermodynamiques. -----

(Tableaux III₁₁ et III₁₂)

Les valeurs des enthalpies de formation ΔH° et des variations d'entropie ΔS° des deux sortes de complexes sont du même ordre de grandeur, alors que les constantes K_x , de même que les enthalpies libres ΔG° sont supérieures pour les complexes silanols-pyridine.

Une tentative d'explication à l'aide des résultats obtenus par infra-rouge est exposée dans la conclusion de cette partie.

C H A P I T R E I I I

ETUDE DES COMPLEXES DONNEURS-PYRIDINE EN SOLUTION BINAIRE PAR UNE METHODE DE SPECTROMETRIE RAMAN DE VIBRATION

Dans cette étude, nous mentionnons les résultats relatifs aux complexes eau-pyridine et alcools-pyridine car ces travaux furent à l'origine du sujet de cette thèse.

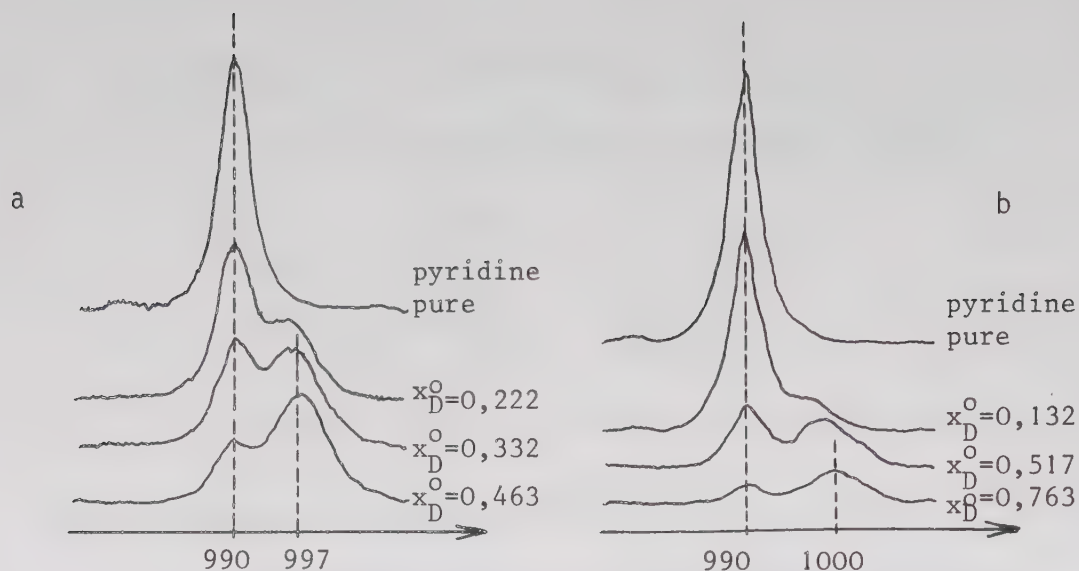
I - PERTURBATION DES SPECTRES RAMAN ET INFRA-ROUGE DE LA PYRIDINE LORS DE L'ASSOCIATION AVEC UN DONNEUR DE PROTONS -

La molécule de pyridine présente la symétrie C_{2v} , toutes ses vibrations sont actives en absorption et en diffusion et les modifications spectrales dues à la formation du complexe seront visibles à la fois en infra-rouge et en Raman.

Nous avons spécialement mesuré les déplacements des bandes dans la région des 1100 cm^{-1} (déformation C-H et "respiration" du cycle de la pyridine) parce que ces bandes sont fines.

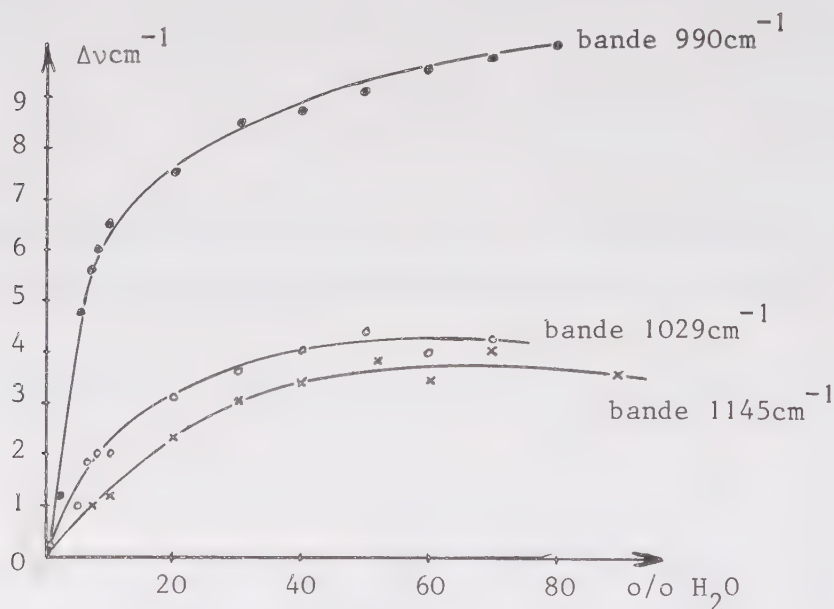
La figure III₁₈ représente les déplacements $\Delta\nu$ en fonction de la fraction pondérale de l'eau. Ce déplacement a lieu vers les hautes fréquences. Ces courbes tendent vers un palier pour une concentration en eau supérieure à 25%.

- Figure III₁₈ -



Dédoublement de la bande de "pulsation du cycle" en Raman :

- a) pour des solutions pyridine-eau à diverses fractions molaires en H_2O
- b) pour des solutions pyridine-propanol à diverses fonctions molaires en alcool



Déplacements de fréquences $\Delta\nu$ de quelques bandes d'absorption de la pyridine en fonction de la concentration en eau.

Nous constatons un dédoublement pour trois bandes de la pyridine (ν_{20a} : 3036 cm^{-1} , ν_{8a} : 1583 cm^{-1} et ν_1 : 990 cm^{-1} , pour les notations voir⁽¹⁵²⁾), lorsque la concentration en eau est comprise entre 5 et 15%. (figure III₁₈)^(19, 20).

Pour chacune des trois bandes dédoublées, les deux composantes sont attribuables à des espèces moléculaires différentes : la pyridine libre et le complexe donneur-pyridine. Le simple déplacement des bandes ne permet pas une telle conclusion, car il peut s'expliquer par la seule modification de la constante diélectrique du milieu.

Les dédoublements de bande et les glissements s'observent dans le même domaine de concentration, nous pouvons expliquer ces derniers par le remplacement progressif d'un système de bandes par un autre ; ce remplacement est achevé lorsque les concentrations molaires du donneur et de la pyridine sont sensiblement égales. FRATIELLO et LUONGO⁽⁵¹⁾ ont étudié les déplacements de bandes de la pyridine dans les solutions eau-pyridine, mais ils ne mentionnent pas le dédoublement de certaines bandes, seul caractéristique de la formation du complexe.

Une diminution de température favorise la formation du complexe et l'intensité de la bande associée augmente notablement au détriment de la bande de la pyridine libre. La figure III₁₉ illustre ce phénomène pour le complexe triméthylsilanol-pyridine.

Remarque : La distance $\Delta\nu$ entre les bandes libre et liée de la "pulsation du cycle" de la pyridine est fonction de l'acidité du donneur de protons. Nous pensions que cette variation de $\Delta\nu$ était due à un effet massique ; cette hypothèse s'est révélée inexacte, elle nous a conduit à l'étude de la liaison hydrogène dans les silanols.

II - TECHNIQUE DE CALCUL DES CONSTANTES APPARENTES DES COMPLEXES

PYRIDINE-DONNEUR⁽¹⁰⁶⁾ -

Nous avons effectué par spectrométrie Raman des mesures d'intensité sur la bande ν_1 (type A_1), dite de "pulsation du cycle" de la pyridine, située à 990 cm^{-1} , car c'est sur cette bande de vibration que le dédoublement est le plus visible (figures III₁₈ et III₁₉).

1 - Définition et calcul de la constante apparente -

Nous définissons la constante d'association apparente du mélange binaire pyridine-donneur

$$K_A = \frac{C_C}{C_D - C_A}$$

où C_A , C_D et C_C sont les concentrations respectives en moles par litre, de pyridine libre, de donneur et du complexe d'addition pyridine-donneur à l'équilibre.

Soient C_A^0 et C_D^0 les concentrations initiales en pyridine et donneur, les valeurs des concentrations en complexe C_C et en donneur à l'équilibre C_D sont :

$$C_C = C_A^0 - C_A$$

$$C_D = C_D^0 - (C_A^0 - C_A)$$

$$K_A = \frac{C_C}{C_A \cdot C_D} = \frac{C_A^0 - C_A}{C_A \cdot [C_D^0 - (C_A^0 - C_A)]}$$

La "constante apparente" K_A n'est pas comparable aux valeurs des constantes d'équilibre de complexation obtenues en infra-rouge et en R.M.N. à cause de l'absence de solvant.

Nous considérons deux cas :

- le donneur ne possède qu'un hydrogène susceptible de former une liaison avec la pyridine.

L'équilibre $A + D \rightleftharpoons A - D$ est seul à considérer.

- Le donneur possède deux hydrogènes susceptibles de former des liaisons avec la pyridine. Nous avons alors deux équilibres possibles.

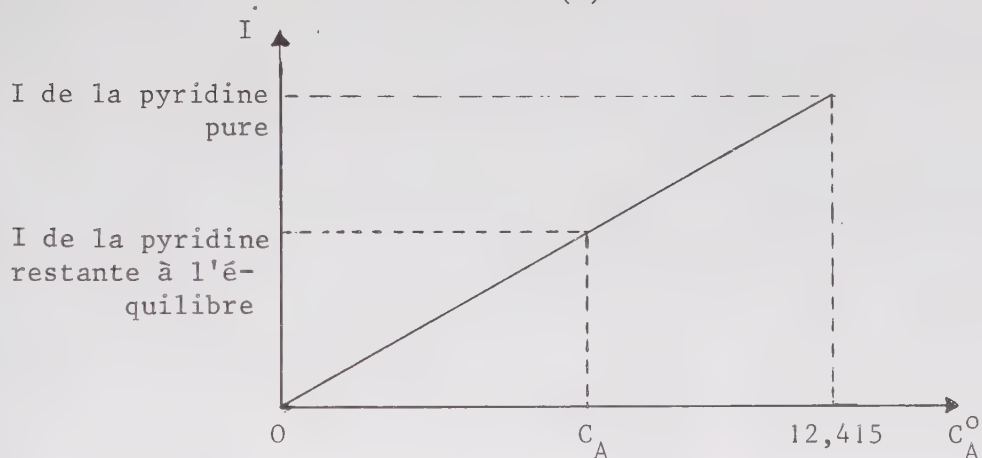


Remarque : Nous ne tenons pas compte des équilibres dus à l'autoassociation du donneur.

2 - Technique de la méthode :

Nous évaluons les aires relatives aux composantes de la bande par une méthode de pesée. Nous avons tracé (I) intensité intégrée de la bande ν_1 de la pyridine en fonction de la concentration exprimée en mole litre $^{-1}$ de pyridine en solution dans le n-hexane. On trouve une droite passant par l'origine qui vérifie la relation

$$I = k (C)$$



Nous déterminons C_A , concentration en pyridine libre à l'équilibre en portant la valeur pondérale de l'aire de cette courbe sur la droite étalon pyridine-hexane (voir schéma).

Remarque : Le tétrachlorure de carbone donne avec la pyridine un complexe par transfert de charge, qui se matérialise pour une coloration jaune clair de la solution ; c'est pour cette raison que l'étalonnage a été effectué avec le n-hexane.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Nous avons effectué les mesures à trois concentrations différentes en donneur. La mesure intermédiaire (fraction molaire $\approx 0,5$) est la plus précise, car les deux composantes de la bande sont d'intensité sensiblement égale et l'évaluation des aires est plus aisée.

La température de la solution est maintenue constante et égale à 25°C à l'aide d'une cellule spéciale décrite en appendice II.

Les résultats numériques sont portés sur les tableaux III₁₃ et III₁₄.

Tableau III₁₃

Alcool	C_A^O en mole l ⁻¹	C_D^O en mole l ⁻¹	x_D^O	K_A^O l ⁻¹
Méthanol	10,54	3,75	0,262	0,70
	9,30	6,25	0,402	0,54
	6,17	12,50	0,670	0,54
Propanol	10,85	1,66	0,132	0,57
	6,20	6,66	0,517	0,309
	3,10	10,0	0,763	0,313
n-Butanol	9,25	2,7	0,226	0,44
	6,25	5,39	0,46	0,22
	3,195	8,09	0,717	0,135
t-Butanol	9,20	2,7	0,226	0,492
	6,05	5,4	0,472	0,40
	2,81	8,1	0,742	0,45
Triméthyl- silanol	9,41	2,51	0,212	0,98
	5,84	5,72	0,514	0,82
	2,90	7,92	0,732	0,84

2 - Mélange binaire pyridine-donneur double :

La même méthode appliquée à des solutions binaires pyridine-eau et pyridine-glycol donne les résultats consignés dans le tableau III₁₄.

Ces résultats apparaissent anormaux ; en effet pour de faibles concentrations en donneur ($x_D^0 < 0,40$), la concentration en donneur à l'équilibre est négative, ce qui implique un déficit en donneur.

La spectrométrie infra-rouge en donne une interprétation plausible.

Les spectres infra-rouge des systèmes "eau-bases organiques" en solution diluée dans CCl_4 , pour la région 3μ , montrent des absorptions qui permettent d'identifier les espèces formées dans ces systèmes (106, 124).

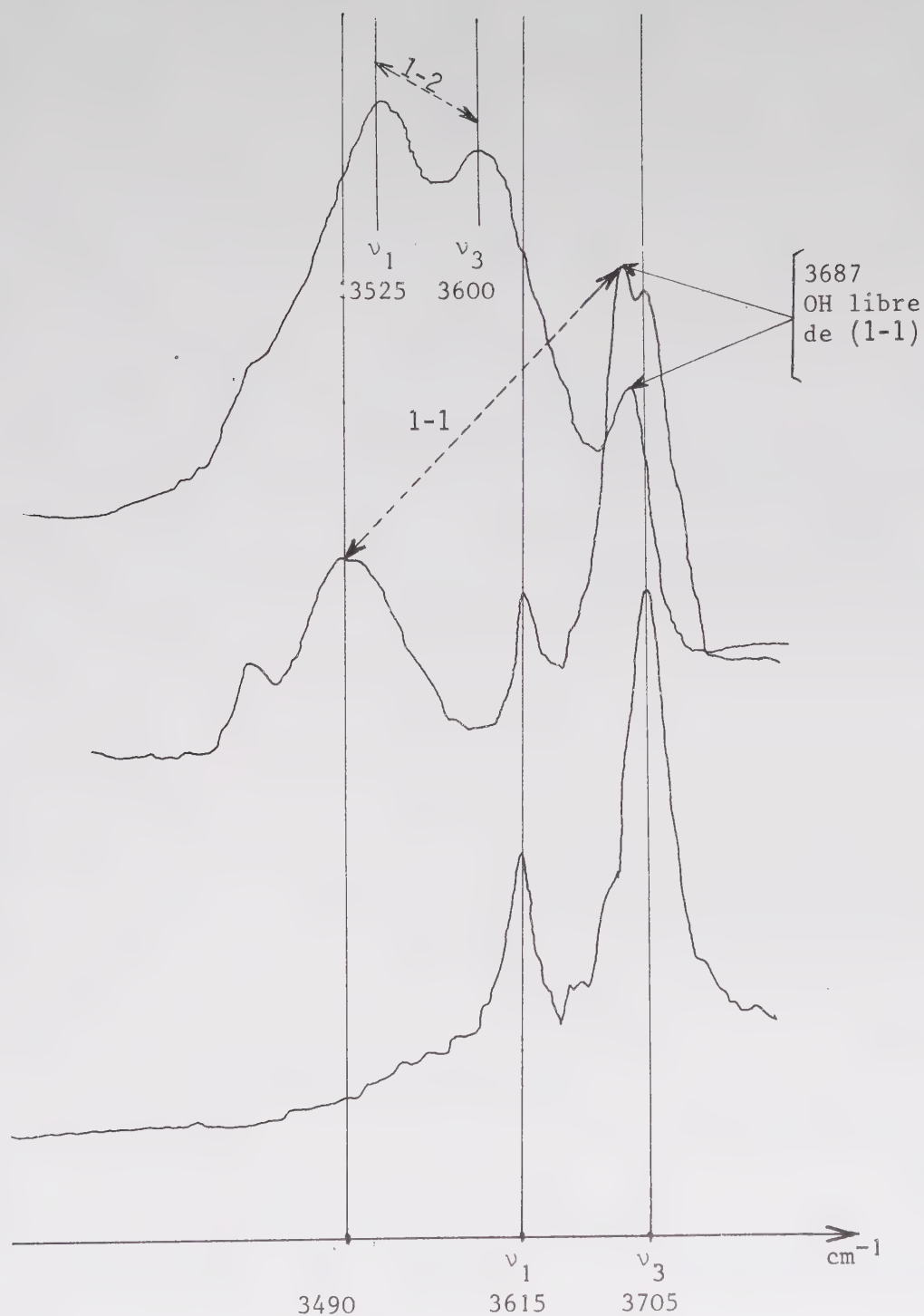
Pour des solutions "eau-éther éthylique" dans CCl_4 , nous distinguons très nettement les complexes 1-1 et 1-2 (figure III₂₀). L'eau possède la symétrie C_{2V} . Dans le complexe 1-1, la symétrie est détruite et nous distinguons nettement une bande fine à 3687 cm^{-1} due à l'"OH libre", et une autre beaucoup plus large vers 3490 cm^{-1} correspondant à l'"OH lié". Dans le complexe 1-2 la symétrie C_{2V} de l'eau est conservée ; les bandes ν_1 et ν_3 symétriques et non symétriques apparaissent respectivement à 3525 et 3600 cm^{-1} , déplacées par rapport à celles de l'eau à 3615 et 3705 cm^{-1} .

Dans les solutions pyridine-eau dans CCl_4 , le phénomène est identique, mais il est difficile de mettre en évidence le complexe 1-2, car les bandes de vibration ν_1 et ν_3 de ce complexe sont presque confondues avec la bande "OH lié" du complexe 1-1.

Dans notre méthode de détermination de la constante apparente d'association des complexes pyridine-donneur double nous avons fait implicitement l'hypothèse qu'il n'y avait que du complexe 1-1 alors qu'aux fractions molaires faibles en donneur double, il y a certainement un pourcentage de complexe 1-2 non négligeable, ce qui peut expliquer le déficit trouvé en concentration en donneur à l'équilibre C_D .

La valeur K_A trouvée à la fraction molaire 0,46 en eau est en bonne concordance avec des mesures de self-diffusion effectuées au Laboratoire pour les mêmes solutions binaires pyridine-eau (fraction molaire 0,50) (17, 121).

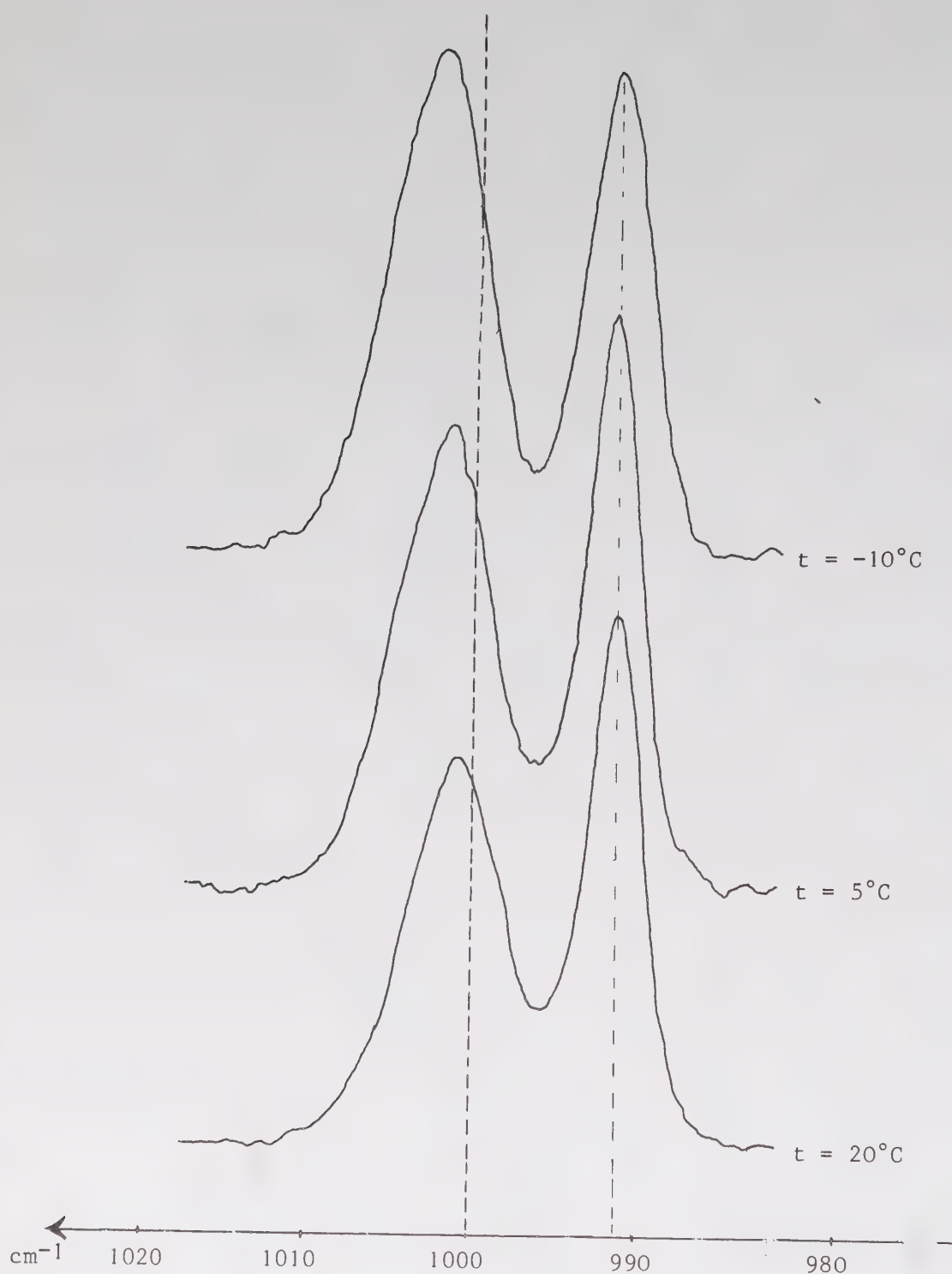
- Figure III₂₀ -



Spectres infra-rouge de solutions ether éthylique-eau dans CCl_4

Mise en évidence de la formation de complexes de types 1-1 et 1-2.

- Figure · III₁₉ -



Evolution en fonction de la température des intensités relatives
de la bande dédoublée ν_1 de la pyridine en spectrométrie raman.
dans le complexe triméthylsilanol-pyridine

Fraction molaire en pyridine : $x_A^0 = 0,60$

Fraction molaire en triméthylsilanol : $x_D^0 = 0,40$

C O N C L U S I O N

a - Les résultats obtenus en Raman permettent de faire une classification des donneurs, mais ne sont pas comparables à ceux donnés par les deux autres méthodes spectrales, car nous avons expérimenté en système binaire. Les valeurs de K sont des constantes "apparentes".

b - Les résultats obtenus par infra-rouge et R.M.N. sont comparables (Tableau III₁₂).

Tableau III₁₂

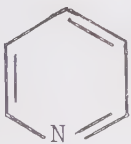
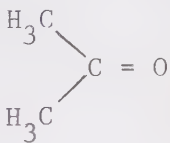
Accepteurs	Donneurs	K _x ³⁰		-ΔH° Kcal mole ⁻¹		-ΔG ₃₀ ³⁰ Kcal mole ⁻¹		-ΔS ₃₀ ³⁰ cal.mole ⁻¹ 0°-1	
		IR	RMN	IR	RMN	IR	RMN	IR	RMN
	T.M.S.	85	90	5,44	5,50	2,63	2,72	9,29	9,2
	T.E.S.	55	63	5,65	5,80	2,44	2,54	10,59	10,3
	T. .S.	188,2	188	5,98	6,30	3,16	3,16	9,31	10,5
	T.M.S.	22	18	3,25	4,80	1,88	1,75	4,52	10,20
	T.E.S.	22,1	17,7	3,58	4,94	1,88	1,72	5,61	10,70
	T. .S.	35	30	3,78	5,0	2,13	2,07	5,45	9,60

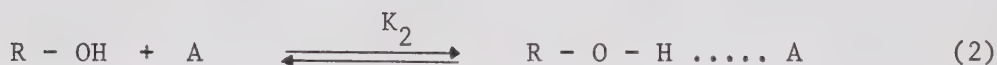
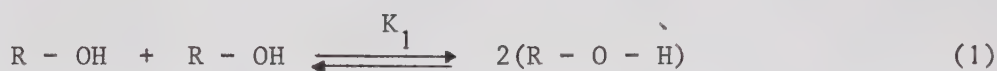
Tableau comparatif des grandeurs thermodynamiques obtenues par spectrométrie I.R. et R.M.N. à t = 30° Celsius.

1 - Pour les complexes silanols-pyridine les valeurs des grandeurs thermodynamiques obtenues par les deux méthodes spectrales sont semblables.

2 - Pour les complexes silanols-acétone seules diffèrent notablement les valeurs des ΔH° donc des ΔS_{30}° .

Ces écarts peuvent s'expliquer ainsi :

Une étude en infra-rouge montre qu'aux fractions molaires en donneur, utilisées en R.M.N., les entités dimères existent. Nous avons alors deux réactions compétitives donc les constantes sont du même ordre de grandeur.



Ce phénomène ne se manifeste pas pour les complexes silanols-pyridine car l'équilibre (2) est prépondérant.

La résonance magnétique nucléaire confirme les résultats obtenus en spectrométrie infra-rouge.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

L'étude spectrale du triméthylsilanol n'a pas apporté tous les renseignements attendus ; en particulier une ambiguïté subsiste sur l'attribution de la bande à 145 cm^{-1} : vibration d'une "câge" ou torsion OH . GOUBEAU et REYHING⁽⁵⁶⁾ attribuent la symétrie C_{3v} au triméthylsilanethiol $(\text{CH}_3)_3\text{Si SH}$, pour eux l'angle SiSH ne détruit pas la symétrie du groupement $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$. Le calcul à priori des modes et des fréquences associées montre qu'à certains modes de type A' et A'' sont associées des fréquences très voisines ; ces paires de modes dans le groupe de symétrie C_s correspondent aux modes de type E dans le groupe de symétrie C_{3v} . Nous attribuons donc à la molécule de triméthylsilanol une "pseudo-symétrie" C_{3v} .

Nous avons montré que l'angle SiOH dans les silanols tertiaires est de l'ordre de 160° , bien supérieur à l'angle COH de leurs homologues carbonés.

Une étude détaillée par spectrométrie infra-rouge du triéthylsilanol en solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone a permis de conclure à une prédominance de dimères cycliques. Cette "structure fermée" a un "poids statistique" plus grand que dans les alcools carbonés, à cause de la valeur plus élevée de l'angle SiOH par rapport à celle de l'angle COH.

Les résultats, obtenus par I.R. et R.M.N., concernant l'autoassociation des trois silanols étudiés sont qualitativement en bon accord ; le triéthylsilanol est l'alcool le moins autoassocié, à cause de l'encombrement stérique important de ses groupements éthyliques. Des mesures récentes des coefficients de self-diffusion des triméthyl et triéthylcarbinols d'une part et des triméthyl et triéthylsilanols d'autre

part, par la méthode de l'écho de spin*, confirment l'autoassociation plus grande des silanols par rapport à celle des carbinols homologues.

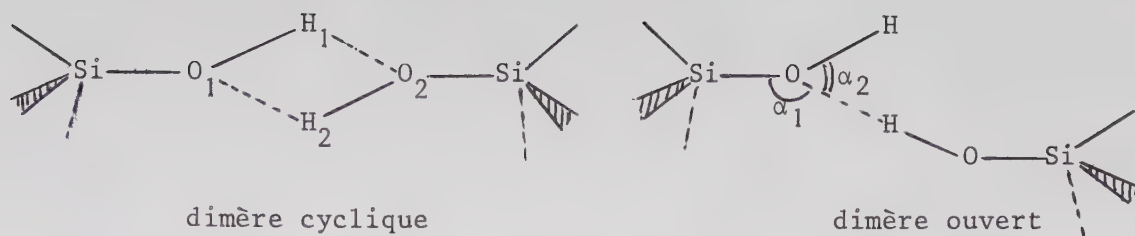
La valeur élevée de l'enthalpie d'autoassociation (ΔH°) déterminée par R.M.N. nous paraît surestimée, une tentative d'explication est proposée. La résonance magnétique nucléaire donne des résultats corrects pour des complexes relativement forts, mais reste une technique très limitée pour l'étude des phénomènes d'autoassociation ; en effet les solutions très diluées ($x_D^O < 0,0005$), où les équilibres monomères $\rightleftharpoons$ dimères sont prépondérants, sont difficiles à étudier malgré l'emploi d'une technique d'accumulation des données (le C.A.T. relié au spectrographe Varian H.A. 100), et les modèles décrits dans la littérature (MECKE, COGGESHALL et SAÏER, FLORY ...) ne rendent pas compte avec précision de l'autoassociation dans des solutions plus concentrées.

Dans la troisième partie, nous avons déterminé les grandeurs thermodynamiques ΔH° , ΔG_{30}° et ΔS_{30}° des complexes formés entre les silanols et des accepteurs pyridiniques et cétoniques. Les résultats obtenus par deux méthodes spectrales différentes (I.R. et R.M.N.) sont en bon accord. L'existence d'une liaison $d\pi-p\pi$ entre les orbitales d du silicium et p de l'oxygène dans la molécule du silanol, explique que ceux-ci sont plus "acides" et moins "basiques" que leurs homologues carbonés. Les mesures effectuées en spectrométrie Raman nous permettent seulement de faire un classement des différents donneurs de protons par rapport à un même accepteur (dans notre étude la pyridine), mais les constantes apparentes de complexation (K_A) ne contiennent aucune information thermodynamique.

L'essor récent de cette technique par l'emploi des lasers pourrait permettre l'étude des liaisons hydrogène dans des solutions aqueuses, là où la technique de l'infra-rouge est limitée.

L'étude théorique d'un dimère permet de calculer le nombre et le type des vibrations intermoléculaires spécifiques des deux espèces possibles (voir schémas).

* Travaux effectués en collaboration avec Mme J. SANDEAUX dans le cadre des recherches de l'équipe associée au C.N.R.S. n° 168. Résultats non publiés.



Le triméthylsilanol dimère est formé de 30 atomes, il possède 84-78 (2 fois la molécule sous forme monomère), soit 6 vibrations intermoléculaires.

Un dimère cyclique a la symétrie C_{2h} . Les six vibrations intermoléculaires définies sont des combinaisons linéaires des deux variations d'élongation (Δr_1 et Δr_2) et des quatre variations d'angle ($\Delta\theta_1, \Delta\theta_2, \Delta\tau_1$ et $\Delta\tau_2$) : 1 Ag $\oplus$ 1 Bu $\oplus$ 2 Au $\oplus$ 2 Bg.

Dans le dimère ouvert la symétrie C_s de la molécule sous forme monomère est conservée. Soient Δr la variation d'élongation OH et $\Delta\theta$, $\Delta\tau_1$, $\Delta\tau_2$, $\Delta\alpha_1$ et $\Delta\alpha_2$ les cinq variations d'angle, les six vibrations combinaisons linéaires de ces variations sont : 3A' $\oplus$ 3A''.

La connaissance expérimentale de ces fréquences fondamentales intermoléculaires, nous permettraient de calculer les grandeurs molaires caractérisant la liaison hydrogène intermoléculaire et de définir ainsi la véritable structure du dimère formé.

Des mesures calorimétriques des enthalpies de formation des complexes silanols-accepteurs de protons en solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone sont entreprises dans le but de contrôler les résultats obtenus.

A P P E N D I C E I

PREPARATION ET PURIFICATION DES PRODUITS UTILISES

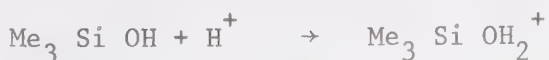
Tous les produits utilisés devaient être parfaitement anhydres pour deux raisons :

- 1'eau peut donner des complexes moléculaires avec les différents accepteurs et provoquer ainsi une réaction concurrentielle.

- la vibration ν_3 antisymétrique de 1'eau se situe à 3705 cm^{-1} , très voisine de la vibration ν_{OH} du silanol à 3690 cm^{-1} , la vibration ν_1 symétrique de 1'eau est à 3615 cm^{-1} , très proche de la ν_{OH} du triméthylcarbinol à 3630 cm^{-1} . Pour des épaisseurs de cellule de 1'ordre du centimètre, les intensités de ces deux bandes d'absorption de 1'eau ne sont pas négligeables si nous employons du tétrachlorure de carbone non déshydraté, il y a alors recouvrement des bandes d'absorption.

A - TETRACHLORURE DE CARBONE -

Nous avons utilisé du tétrachlorure de carbone "MERCK" pour spectroscopie. Il a été employé sans distillation préalable. Nous l'avons déshydraté sur tamis moléculaire 4 Å , pour éviter d'introduire des ions H^+ dans la solution en le desséchant de façon plus énergique avec de 1'anhydride phosphorique, en effet nous avons alors une réaction par catalyse acide qui transformait le triméthylsilanol en hexamethyldisiloxane par élimination d'une molécule d'eau selon la réaction (25a).



B - LES "DONNEURS" DE PROTONS -

1 - Tertiobutanol - phénol et parachlorophénol sont tous des produits "MERCK" ou FLUKA que nous avons distillé sur tamis moléculaire avant leur emploi.

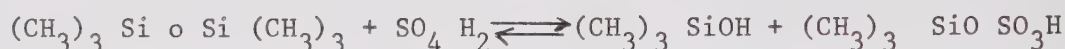
2 - Les silanols -

Tous ont été synthétisés au Laboratoire.

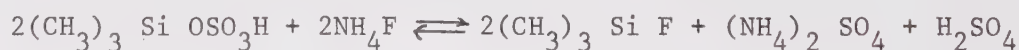
a) Préparation du triméthylsilanol⁽¹³⁸⁾

Principe :

L'action de l'acide sulfurique sur l'hexaméthylidisiloxane s'écrit :



Le fluorure d'ammonium NH_4F réagit sur l'estér qui se transforme en triméthylfluorosilane ; le silanol formé en même temps que l'ester se déshydrate sous l'action de l'acide sulfurique et régénère l'hexaméthylidisiloxane.



La réaction globale s'écrit :



On effectue ensuite une hydrolyse en milieu légèrement basique pour obtenir le triméthylsilanol :



Mode opératoire :

A 196g (2,0 moles) d'acide sulfurique concentré dans un ballon d'un litre à quatre tubulures, muni d'un agitateur, on ajoute 81 g (0,5 mole) d'hexamethyldisiloxane en agitant. Le ballon est refroidi dans un bain de glace lors de l'addition. L'une des tubulures est connectée à un autre flacon de 3 litres à 4 tubulures contenant 300 cm^3 d'éther. Ce deuxième ballon est relié à un piège refroidi par un mélange neige carbonique-acétone pour bloquer le triméthylfluorosilane dans le ballon. On ajoute dans le premier ballon 48,1 g (1,3 mole) de fluorure d'ammonium. Cette addition à l'abri de l'air dure une heure. On distille ensuite le triméthylfluorosilane dans le 2ème ballon refroidi par un mélange glace-sel. La solution étherée de $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ est titrée jusqu'au point de neutralisation (phénolphthaléine) avec un litre de soude normale. Par une lente addition de l'alcali (1 heure) et avec une agitation vigoureuse, on maintient le mélange réactionnel neutre durant l'addition. La couche organique est séparée de la couche aqueuse qui est lavée avec 100 cm^3 d'éther. La solution étherée est desséchée sur 30g de carbonate de potassium anhydre pendant une heure et demie. L'éther est éliminée à la trompe à eau, le résidu est fractionné dans une colonne de 15 plateaux théoriques (la cadiot). On obtient 60g de triméthylsilanol ($t_{\text{eb}} = 98^\circ 6$) ce qui représente un rendement de 70% basé sur l'hexaméthylidisiloxane.

Préparation du triméthylsilanol deutéré $(\text{CH}_3)_3\text{SiOD}$

La préparation est identique. Nous avons préparé la solution de soude en dissolvant 40g de soude dans 250 cm^3 d'eau lourde. Nous obtenons ainsi une solution de soude 4N deutérée qui nous permet de neutraliser le triméthylfluorosilane.

Remarque :

Le triméthylsilanol obtenu contient toujours des traces d'eau et d'hexamethyldisiloxane. Il a été impossible de le déshydrater sans provoquer sa destruction par catalyse acide ou basique (distillation sur tamis moléculaire $4\text{ \AA}$, sur Cl_2Ca , sur SO_4Ca ou chromatographie en phase vapeur).

Nous utiliserons toujours du triméthylsilanol fraîchement préparé, car son degré de pureté est alors maximum.

b) Préparation du triéthylsilanol

La synthèse du triéthylsilanol est possible selon deux techniques.

1 - Par hydrolyse basique du triéthylchlorosilane ⁽¹³⁸⁾

Par action de l'hexaéthylidisiloxane sur le chlorure d'ammonium en milieu acide. On synthétise l'hexaéthylidisiloxane à partir de l'éthyl-orthosilicate ⁽³⁴⁾.

2 - Par oxydation du triéthylsilane ⁽³⁷⁾

Le triéthylsilane bon réducteur est oxydé par le nitrate d'argent selon la réaction :



Nous avons utilisé cette technique car elle était plus rapide. Le rendement obtenu est excellent.

c) Préparation du triphénylsilanol ⁽³⁷⁾

Elle est identique à celle du triéthylsilanol selon la technique de DUFFAUT, CALAS et MACE ⁽³⁷⁾.



Une recristallisation dans l'éther de pétrole est nécessaire pour obtenir un produit très pur.

Remarque :

La pureté de ces silanols a été vérifiée par spectrométrie infra-rouge et résonance magnétique nucléaire.

La microanalyse centésimale nous a donné les résultats suivants.

	Teneurs en g pour 100 g de produit					
	C		H		Si	
	réelle	théorique	réelle	théorique	réelle	théorique
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	40,26	39,94	11,26	11,18		
$(\text{CH}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	54,97	54,54	12,14	12,12	21,26	21,21
	54,77		12,7			
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	78,33	78,26	5,79	5,79	10,46	10,14

Le dosage de l'oxygène n'a pas été effectué, car les produits contiennent du silicium.

Remarque :

Le triéthylsilanol est beaucoup plus stable⁽¹³⁸⁾ que le triméthylsilanol, c'est pourquoi nous avons fait toute l'étude de la dimérisation sur ce corps.

Le triphénylsilanol lui, est un solide très stable.

- LES "ACCEPTEURS" DE PROTON -

Ce sont des produits "FLUKA" ou "MERCK" que nous avons purifiés quelques heures avant leur emploi.

1 - Les dérivés cétoniques -

Acétone.

Pour purifier de petites quantités d'acétone, nous portons à reflux 100g de fine poudre d'iodure de sodium dissout dans 440g d'acétone. Nous refroidissons ensuite le mélange dans un bain de glace et de sel (-8°C). Les cristaux de NaI , $3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ formés sont éliminés par filtrage et l'acétone obtenue est distillée.

Cyclohexanone.

La cyclohexanone est desséchée sur tamis moléculaire puis distillée.

Le cyclohexanol et les autres impuretés oxydables sont éliminés par traitement au permanganate de potassium.

Undecanone.

Elle est simplement distillée sur tamis moléculaire 4 Å^o

2 - Les dérivés pyridiniques -

Pyridine.

La pyridine est très hygroscopique. Nous l'avons desséchée par reflux sur de l'oxyde de baryum suivi d'une distillation.

α Picoline.

L'α-picoline est desséchée sur tamis moléculaire 5 Å^o

Quinoléine.

La quinoléine est desséchée avec Na₂SO₄ et distillée sous vide sur de la poudre de Zinc.

3 - Autres accepteurs -

Ether éthylique, acétonitrile et furanne sont purifiés par les méthodes classiques ; une distillation sur tamis moléculaire 4 Å^o est effectuée juste avant leur emploi.

A P P E N D I C E II

APPAREILLAGE ET TECHNIQUE OPERATOIRE

A - APPAREILLAGE -

1 - En spectrométrie infra-rouge -

a) Les appareils.

Les mesures des absorbances de la bande libre ν_{OH} sont effectuées sur des appareils Perkin Elmer double faisceau modèles 257 et 221. Le modèle 225 permet de pointer les fréquences d'absorption du $(CH_3)_3SiOH$ avec une meilleure précision (entre 200 - 4000 cm^{-1}).

Dans le lointain I.R., nous utilisons un interféromètre de Michelson R.I.I.C. modèle 720.

Tous ces appareils et plus particulièrement le 225 P.E. sont étalonnés avec les spectres de rotation - vibration des gaz usuels.

b) Les cellules.

La cellule classique R.I.I.C. F 01, avec sa jaquette de type VLT2, toutes deux équipées de 4 faces en F_2Ca , permet des mesures correctes des absorbances des bandes ν_{OH} .

Les épaisseurs interchangeables de la cellule sont mesurées par deux techniques :

- à l'aide d'un pied à coulisse
- par comparaison avec une cellule à pas variable préalablement étalonnée.

La cellule est thermostatée par une circulation d'eau, les valeurs des températures sont déterminées à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ à l'aide d'un thermocouple fixé dans une face interne de la cellule. L'équilibre thermique est rapidement atteint grâce à l'emploi de deux sources de chaleur. Les mesures des pourcentages d'autoassociation et les K_x des complexes silanols-accepteurs, déterminés à température ambiante sont effectuées avec une cellule à pas variable avec des faces en fluorine.

Les cellules à gaz ($l = 10\text{cm}$) sont équipées de faces en F_2Ca ($4000 - 1200\text{ cm}^{-1}$) Cl Na ($4000 - 600\text{ cm}^{-1}$) KBr ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) KRS5 ($4000 - 250\text{ cm}^{-1}$) et polyéthylène ($400 - 30\text{ cm}^{-1}$).

2 - En résonance magnétique nucléaire -

a) Les appareils.

Nous utilisons un Varian A 60, muni d'un dispositif de variation thermique, le champ est à une fréquence de 60 MHz et le rapport signal/bruit est de l'ordre de 15.

Un varian H-A. 100 doté d'un pouvoir de résolution plus important (rapport signal/bruit = 40) et équipé d'une mémoire (le C.A.T.) permet de déterminer le déplacement chimique δ_0 du monomère en effectuant plusieurs passages (de 10 à 80).

b) Les cellules.

Les porte-échantillons utilisés sont des tubes de verre de 5mm de diamètre et d'une capacité de $0,4$ à $0,5\text{ cm}^3$, ils sont animés d'un mouvement de rotation commandé par une turbine à air, leur vitesse de rotation est de 40 à 50 tours par seconde.

3 - En spectrométrie Raman -

a) Les appareils.

Les fréquences des spectres de diffusion des silanols sont mesurées avec un CODERG modèle PH 1 ; la source est un laser à gaz He-Ne de SPECTRA PHYSICS modèle 125

Les mesures quantitatives des systèmes binaires eau-pyridine et alcool pyridine ont été faites antérieurement avec un spectrographe enregistreur STEINHEIL à trois prismes avec des optiques moyennes dont les focales du collimateur et de l'objectif sont respectivement de 650

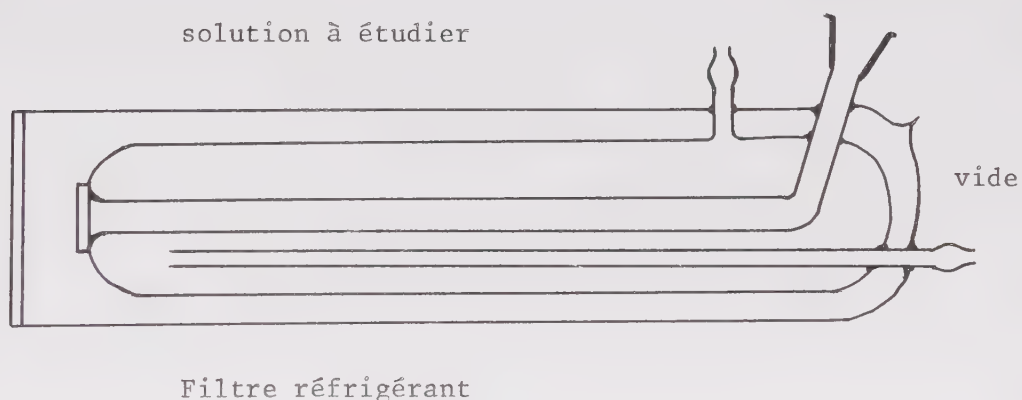
à 640 mm, la source est une lampe hélicoïdale à vapeur de mercure de type TORONTO de 1500 Watts.

b) Les cellules.

Avec le PH₁ CODERG, les cellules sont des parallélipipèdes en pyrex de 1 cm³ et 0,3 cm³ de contenance.

Avec le STEINHEIL, nous avons construit une cellule spéciale pour éviter des variations de température importantes aux solutions par suite de la chaleur dégagée par la source. Cette cellule comporte trois compartiments (voir schéma ci-dessous).

- au centre la solution à étudier
- autour de ce tube, circule une solution de violet cristallisé et d'orthonitrotoluène dissous dans de l'alcool isopropylique ; cette solution permet d'une part de thermostatier le produit étudié, d'autre part joue le rôle de filtre et sélectionne la raie 4357 Å du Hg.



- Dans l'enceinte extérieure, le vide permet d'isoler thermiquement la cellule.

B - TECHNIQUE OPERATOIRE -

1 - En spectrométrie infrarouge -

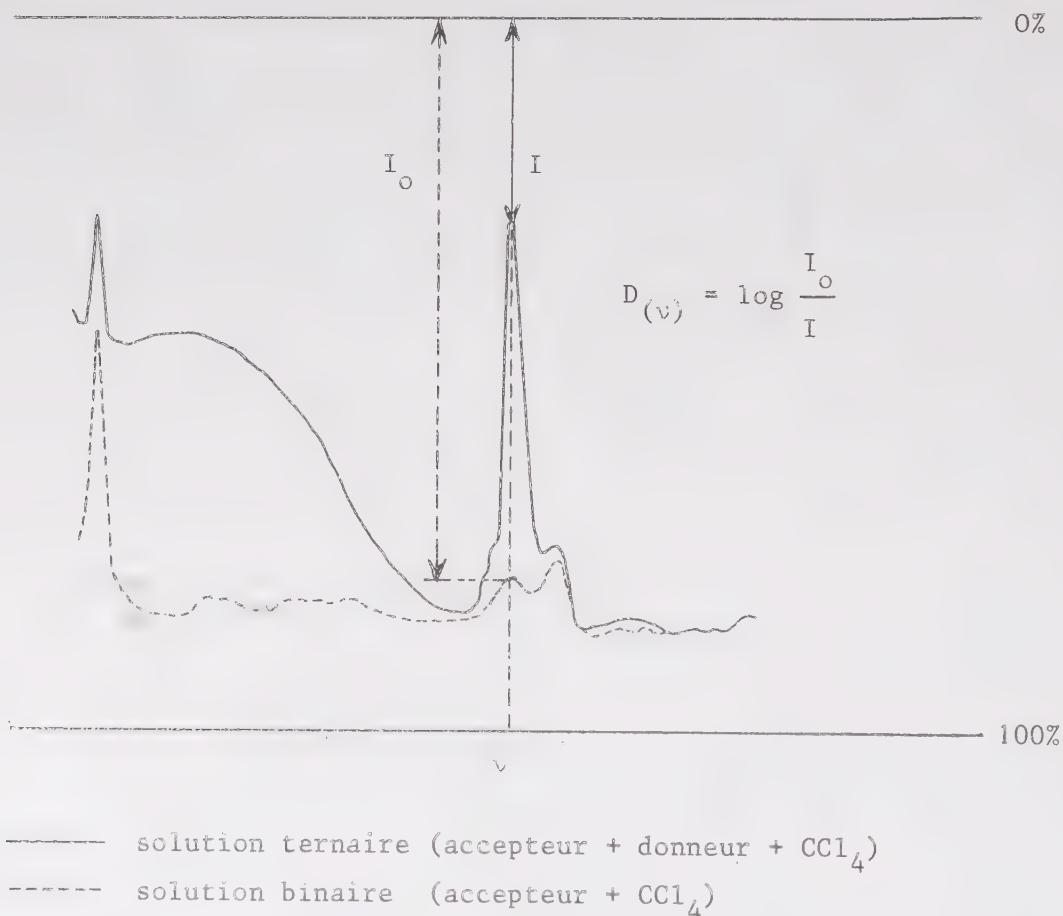
Dans toutes les mesures quantitatives, l'absorbance D de la bande libre ν_{OH} est mesurée à l'aide de deux spectres :

- le spectre d'une solution ternaire (accepteur et donneur dissous dans CCl_4) qui permet la mesure de l'intensité apparente I .

- le spectre d'une solution binaire (accepteur à la même concentration dissous dans CCl_4) qui permet la mesure de l'intensité apparente I_0 .

Les lignes de bases (0% et 100%) sont tracées sur le même spectre (figure ci-dessous).

Les enregistrements des spectres sont reproduits à trois reprises pour vérifier la stabilité du spectromètre.



La mesure des grandeurs I_0 et I permet d'obtenir la valeur de l'absorbance $D_{(v)} = \log \frac{I_0}{I}$

Un calcul d'erreur^(30, 112) montre que l'absorbance est déterminée avec la plus grande précision lorsque sa valeur est voisine de 0,5 ; en faisant varier l'épaisseur des intercalaires de la cellule, nous avons toujours obtenu une absorbance voisine de cette valeur.

Dans le lointain infra-rouge, les mesures sont effectuées sous balayage d'azote. Les informations sortent sur ruban perforé, elles sont ensuite transformées en cartes perforées pour être utilisables par l'ordinateur; un calcul par transformée de FOURIER^(42, 114) permet d'obtenir le spectre

2 - En résonance magnétique nucléaire.

Les protons des groupements méthyles du tétraméthylsilane servent de référence interne ; $(CH_3)_4 Si$ est relativement inerte vis à vis des solutions étudiées, cette méthode présente alors l'avantage de ne pas tenir compte de la susceptibilité magnétique du milieu.

3 - En spectrométrie Raman.

Mesure des facteurs de dépolarisation

Le vecteur électrique du rayonnement laser est vertical. Sur le faisceau diffusé à 90° , nous plaçons successivement deux films "polaroïd", tels que l'un laisse passer la composante horizontale, l'autre la composante verticale. Le rapport des intensités mesurées doit être corrigé, car les deux composantes ne sont pas transmises également à l'intérieur du spectromètre. Un étalonnage préalable doit donc être fait avec une source de lumière naturelle, en fonction de la longueur d'onde.

Le facteur de dépolarisation que l'on atteint est :

$$\rho_p = \frac{3\delta'^2}{45\alpha'^2 + 4\delta'^2}$$

On sait que $0 < \rho_p < 0,75$. Des étalonnages sur des raies dépolarisées de spectres classiques ont donné des valeurs de ρ comprises entre 0,76 et 0,78, suggérant une faible erreur de convergence due à l'ouverture du faisceau diffusé. Avec cette méthode, d'une part on ne

modifie pas l'éclairement de l'échantillon, d'autre part on peut conserver le système de réflexions multiples, ce qui ne modifie pas la polarisation du faisceau laser incident, lorsque le vecteur électrique est vertical, ce qui est le cas dans nos mesures.

Remarque :

Toutes les manipulations (remplissage des cellules, préparation des solutions) sont effectuées dans une boîte à gants desséchée par une circulation d'azote R. Le degré hygrométrique de l'enceinte est maintenu entre 5 et 10% par une circulation d'air séché par passage sur des colonnes de silicagel sec.

APPENDICE III

TABLEAUX ET FIGURES COMPLEMENTAIRES

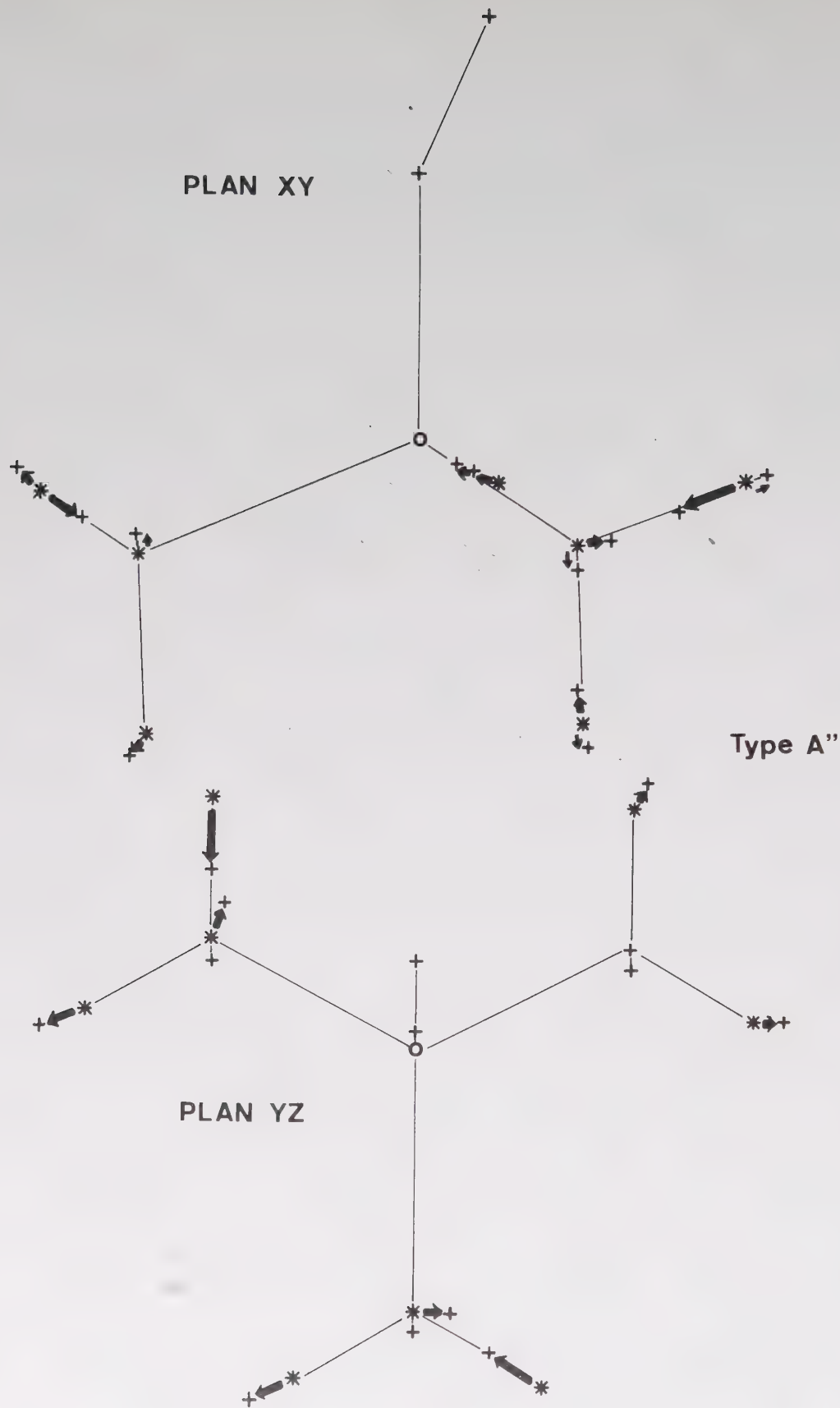
PREMIERE PARTIE

ETUDE SPECTRALE DU TRI METHYLSILANOL

Les figures I₅ à I₁₃ représentent les projections sur les plans xy et yz des neuf vibrations de valence ν_{CH} de (CH₃)₃SiOH. Ces graphes montrent que :

- les six vibrations de fréquences les plus élevées sont confondues c'est la vibration antisymétrique des méthyles.
- les trois autres vibrations, de fréquences très proches correspondent à la vibration symétrique des méthyles.

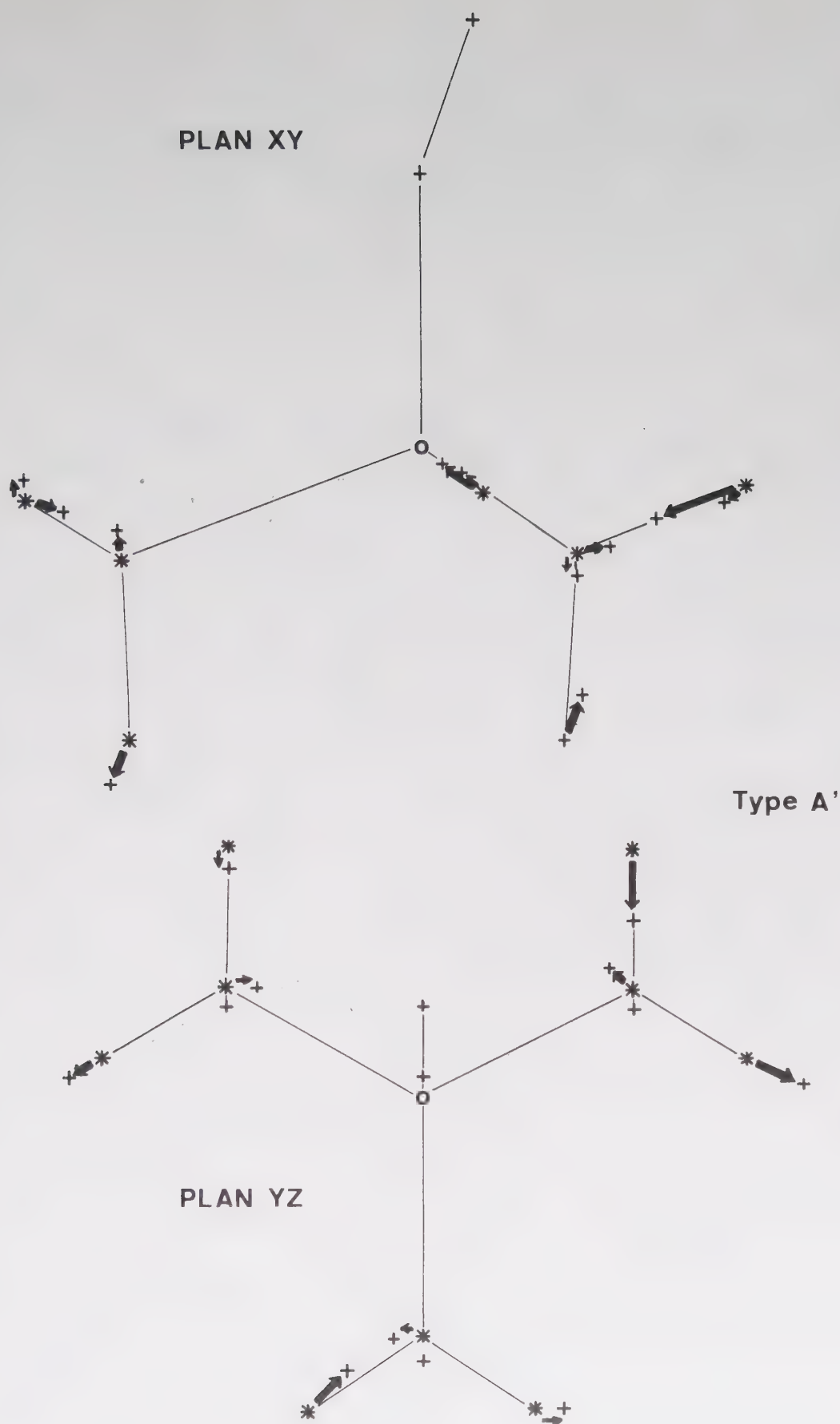
Figure I ₅	: (ν_{24}) = 2969,1 cm ⁻¹	A'' (C _S)	→ E : ν_{14} (C _{3V})
Figure I ₆	: (ν_3) = 2969,1 cm ⁻¹	A' (C _S)	
Figure I ₇	: (ν_2) = 2968,7 cm ⁻¹	A' (C _S)	→ A ₁ : ν_2 (C _{3V})
Figure I ₈	: (ν_{25}) = 2968 cm ⁻¹	A'' (C _S)	→ E : ν_{15} (C _{3V})
Figure I ₉	: (ν_4) = 2968 cm ⁻¹	A' (C _S)	
Figure I ₁₀	: (ν_{23}) = 2967,8 cm ⁻¹	A'' (C _S)	→ A ₂ : ν_{10} (C _{3V})
Figure I ₁₁	: (ν_5) = 2917,2 cm ⁻¹	A' (C _S)	→ A ₁ : ν_3 (C _{3V})
Figure I ₁₂	: (ν_{26}) = 2917,2 cm ⁻¹	A'' (C _S)	→ E : ν_{16} (C _{3V})
Figure I ₁₃	: (ν_6) = 2917,1 cm ⁻¹	A' (C _S)	



Nombre d'onde $2969,1 \text{ cm}^{-1}$

Mode n°2

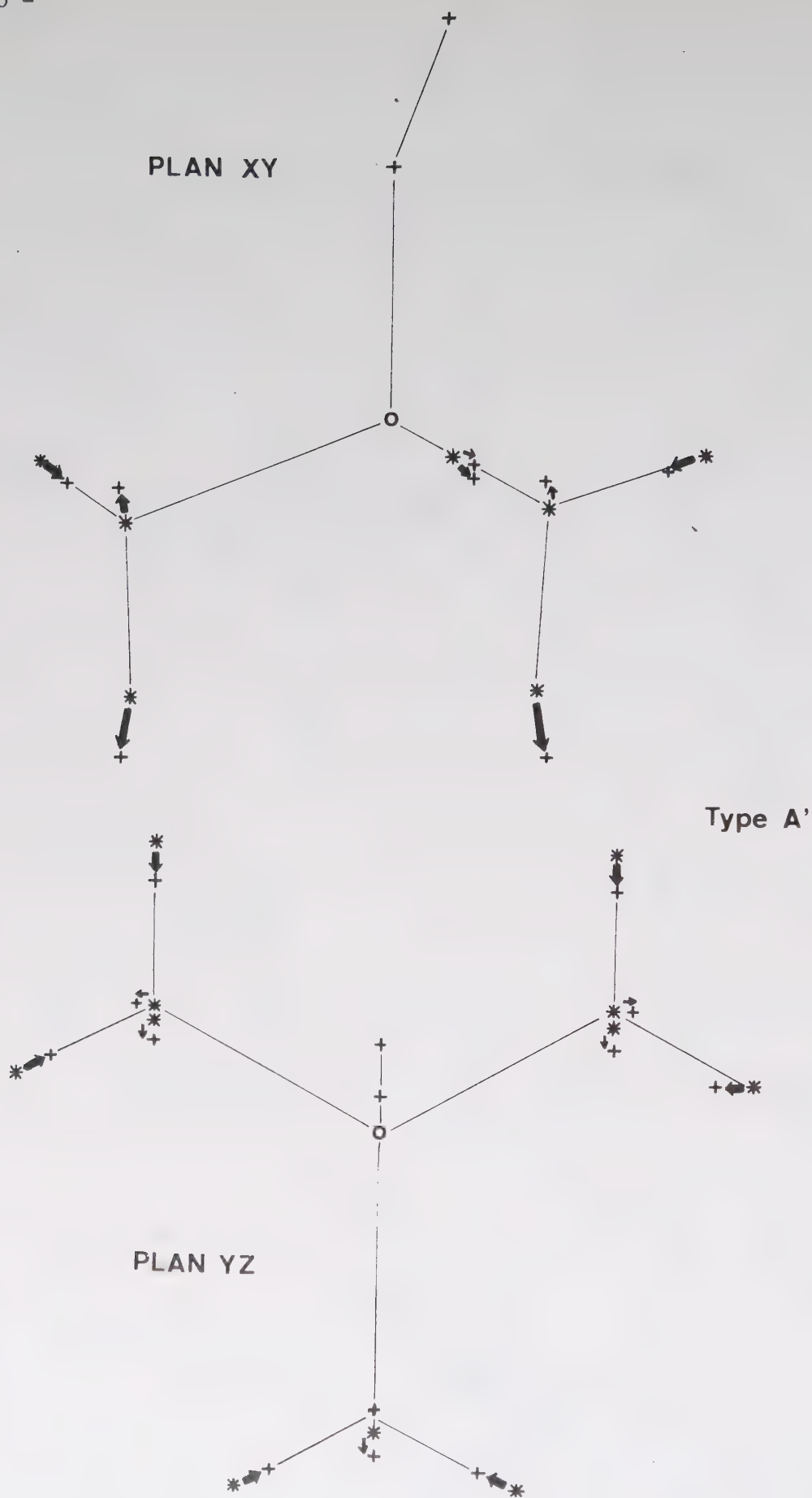
Figure : I₅



Nombre d'onde $2969,1 \text{ cm}^{-1}$

Mode n°3

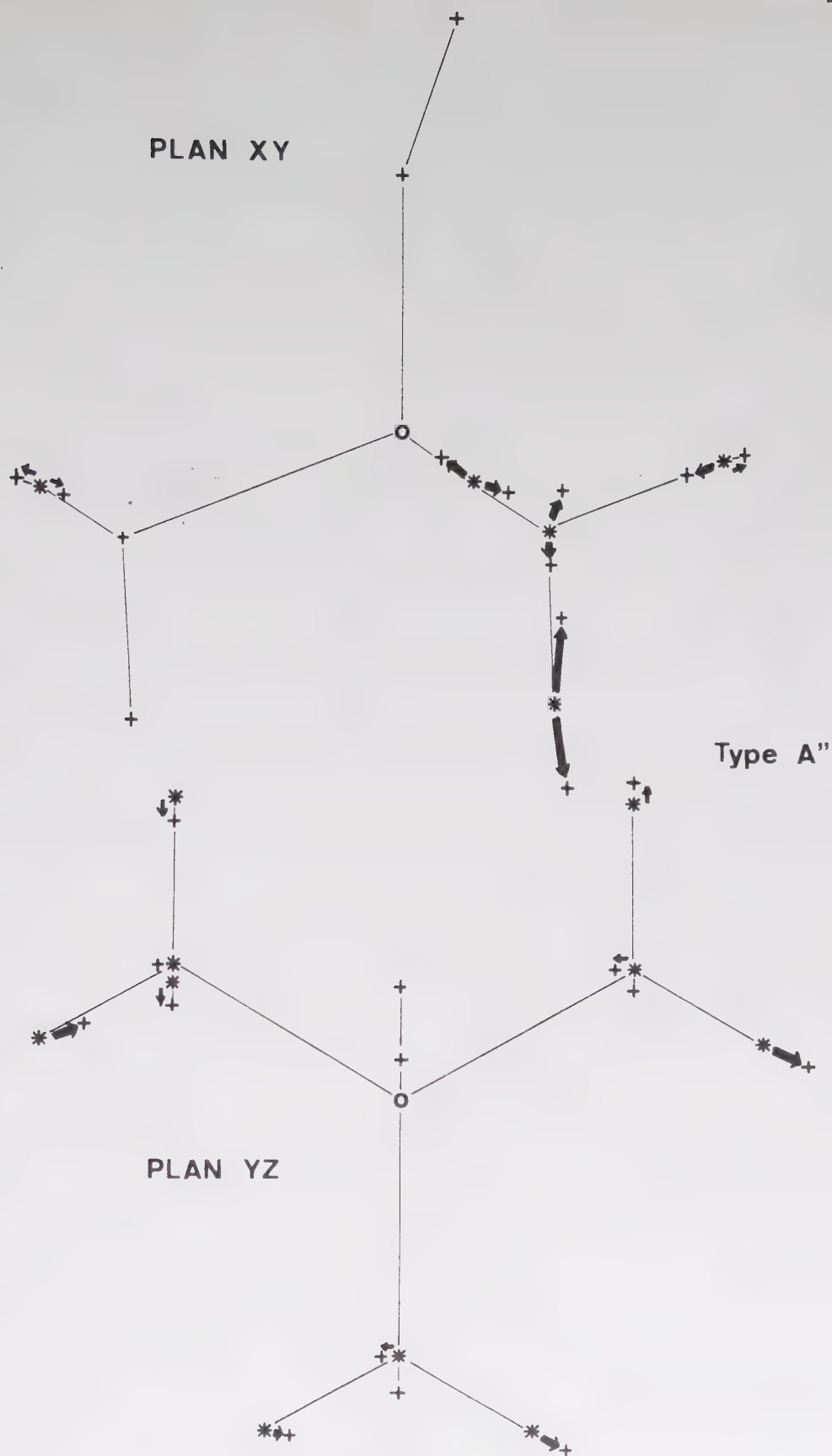
Figure : I₆



Nombre d'onde $2968,7 \text{ cm}^{-1}$

Mode n°4

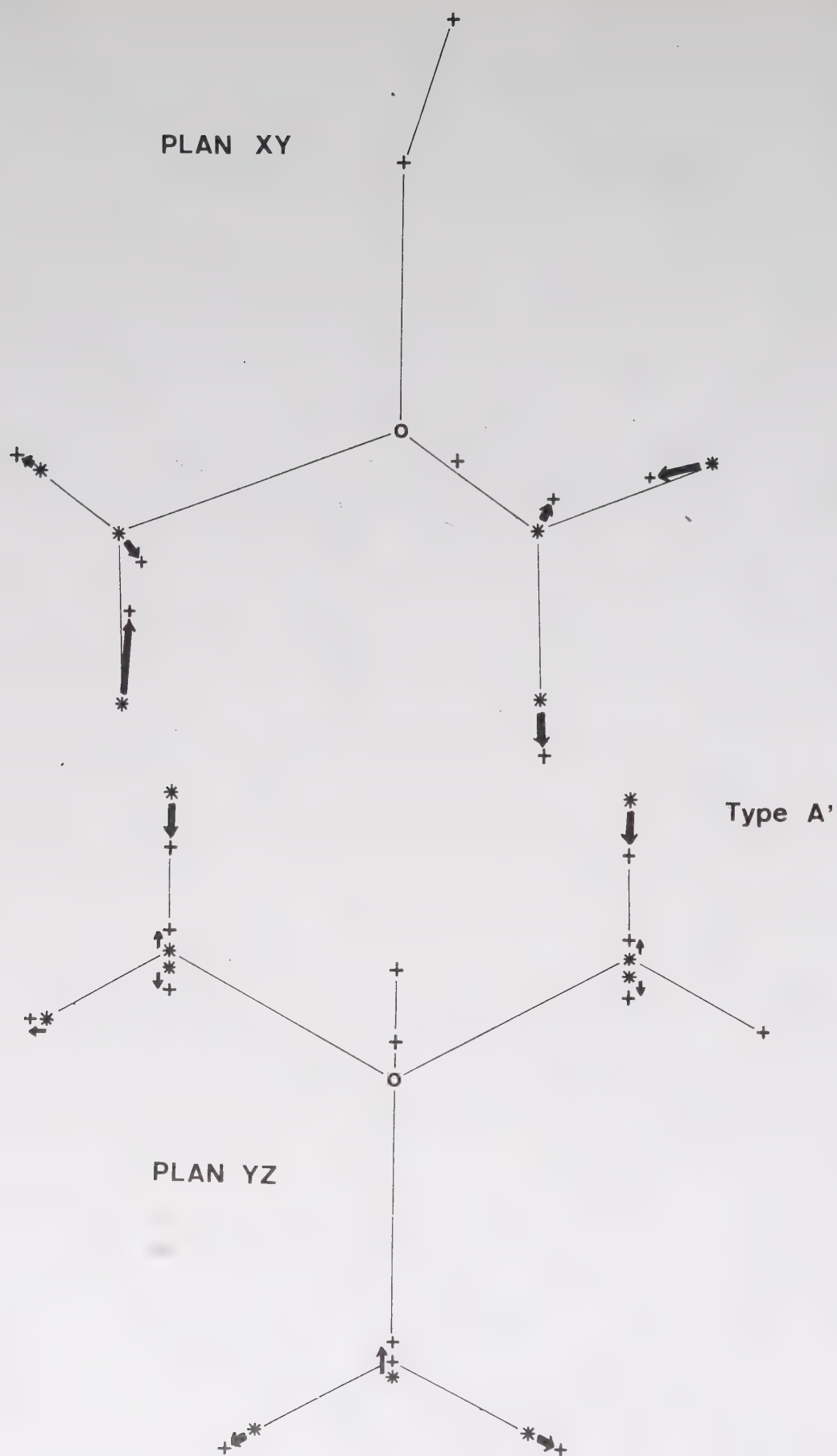
Figure : I₇



Nombre d'onde 2968 cm^{-1}

Mode n° 5

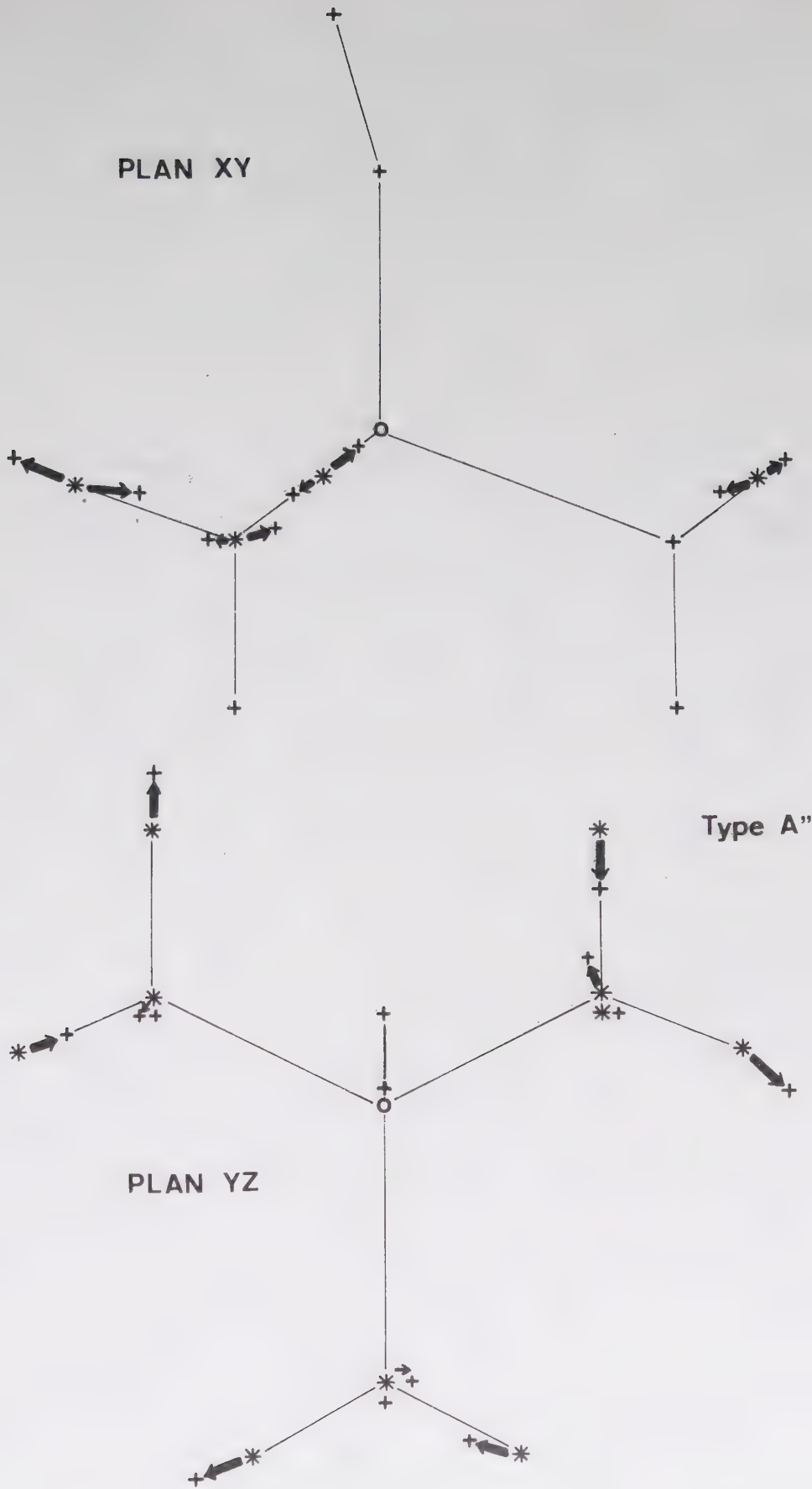
Figure : I_8



Nombre d'onde 2968cm^{-1}

Mode n°6

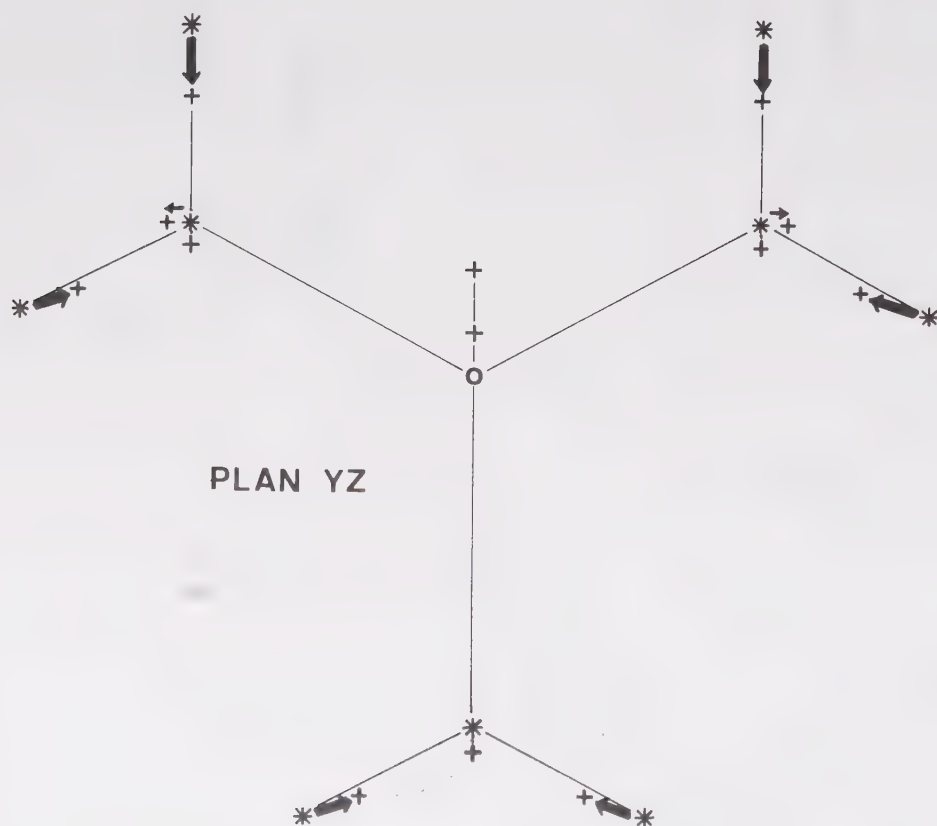
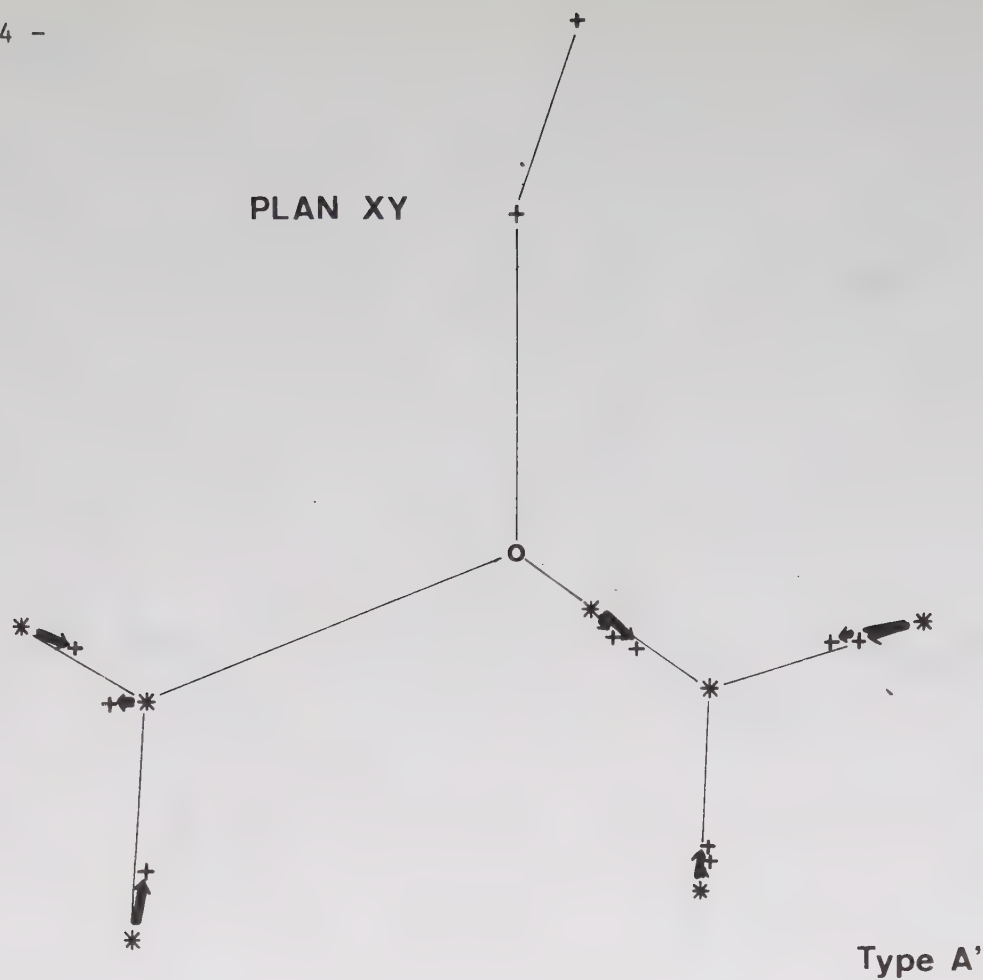
Figure : I₉



Nombre d'onde $2967,8 \text{ cm}^{-1}$

Mode n° 7

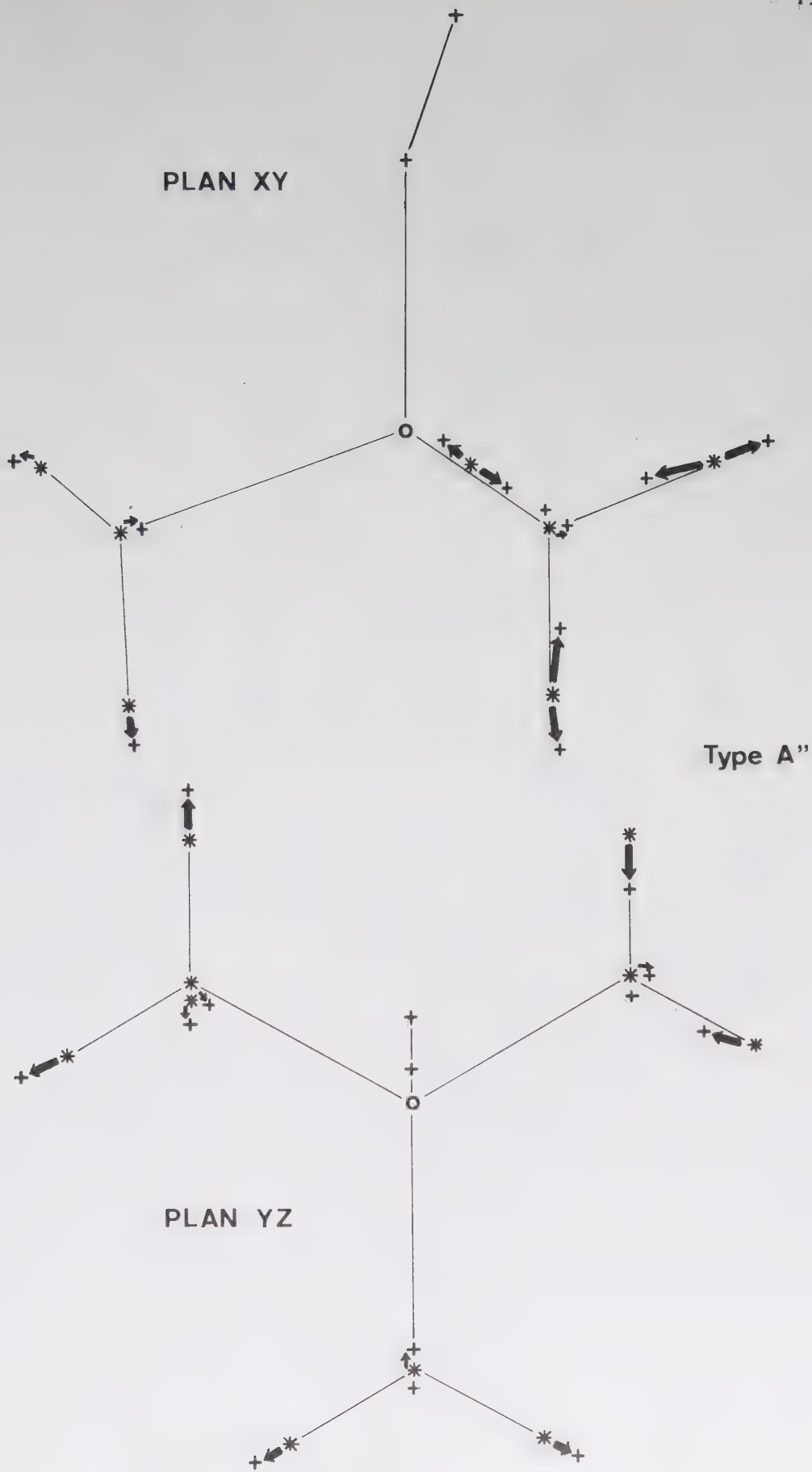
Figure : I_{10}



Nombre d'onde $2917,2 \text{ cm}^{-1}$

Mode n°8

Figure : I₁₁

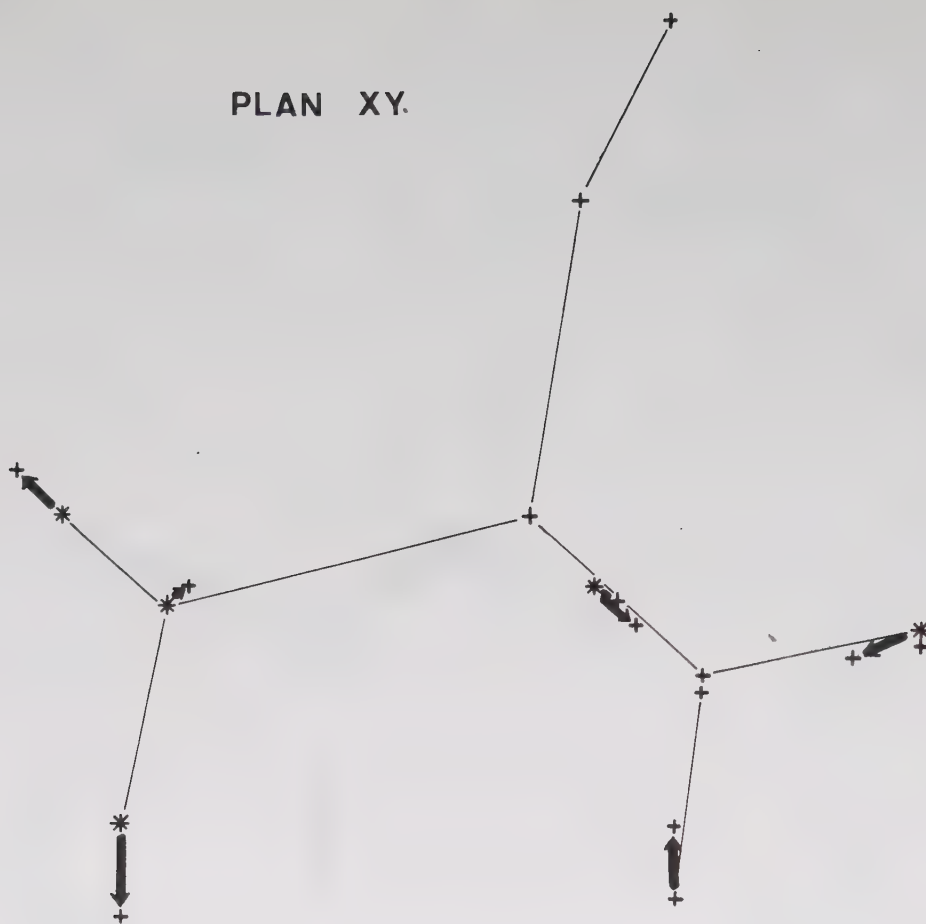


Nombre d'onde $2917,2\text{cm}^{-1}$

Mode n° 9

Figure : I_{12}

PLAN XY.



Type A'

PLAN YZ

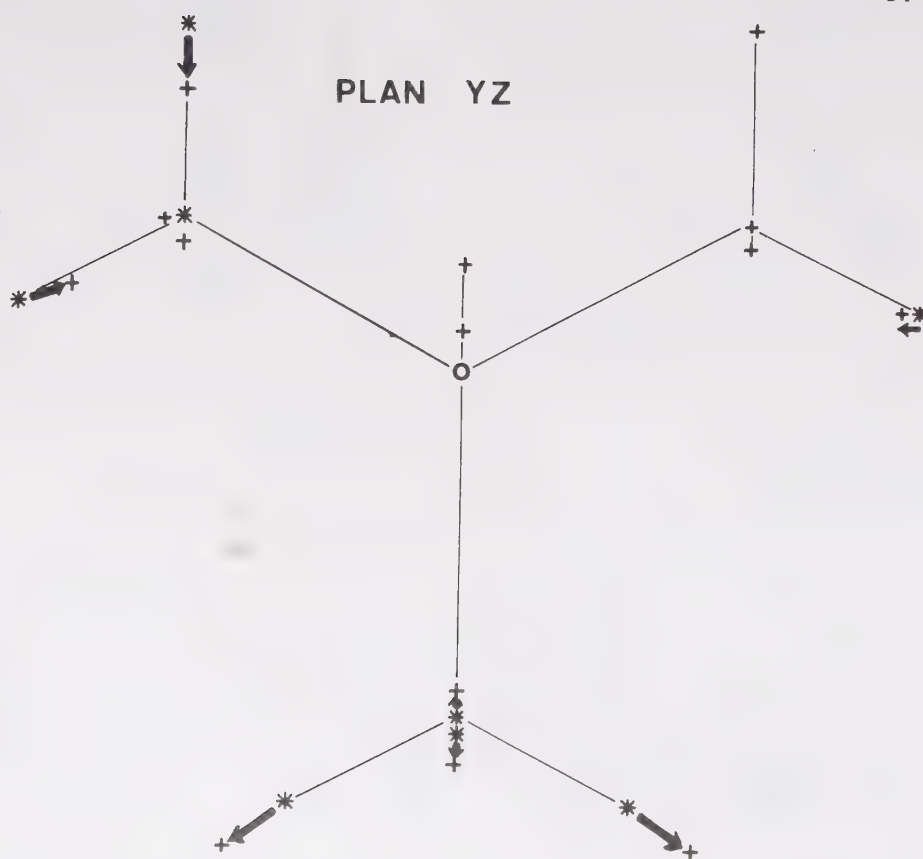


Figure : I₁₃

DEUXIEME PARTIE

DIMERISATION DU TRIETHYLSILANOL

TABLEAUX II₁ : Ces tableaux donnent les valeurs expérimentales de l'absorbance et des coefficients d'extinction molaire ϵ_c et ϵ_x de la bande ν_{OH} libre du triéthylsilanol à différentes températures (p. 198 et 199).

TROISIEME PARTIE

ETUDE DES COMPLEXES SILANOLS-ACCEPTEURS

a) par spectrométrie infra-rouge.

Les tableaux III₄ et III₅ représentent les valeurs des constantes d'association K_x obtenues à différentes températures pour les complexes silanols-pyridine et silanols-quinoléine (p. 200) et silanols-acétone et silanols-cyclohexanone (p. 203).

Les figures III₅, III₇, III₈ et III₉ représentent les variations des $\log K_x$, portées sur les tableaux III₄ et III₅, en fonction de $\frac{1}{T}$. A partir des pentes de ces courbes nous déduisons les valeurs des enthalpies ΔH° de ces différents complexes (p. 201, 202, 204 et 205).

b) par résonance magnétique nucléaire.

Les figures III₁₆ et III₁₇ représentent les variations des $\log K_x$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les complexes

- . triméthylsilanol - pyridine et acétone (p.206)
- . triphénylsilanol - pyridine et acétone (p.207)

par les deux méthodes utilisées en R.M.N. pour la détermination des constantes K_x

- 1 -

la méthode de NAKANO simplifiée
la méthode de NAKANO

- 2 - Notre méthode de calcul.

Tableaux Π_1

$C_D^0 = 0,00423 \quad x_D^0 = 0,000408$ $1 = 0,993 \text{ cm}$				$C_D^0 = 0,00619 \quad x_D^0 = 0,000597$ $1 = 0,6965 \text{ cm}$			
θ en °C	D	ϵ_c	ϵ_x	θ en °C	D	ϵ_c	ϵ_x
17°	0,57037	135,8	1408	21°4	0,58351	135,3	1403
25°4	0,56608	134,8	1397	31°	0,58351	135,3	1403
32°6	0,55902	133,1	1380	36°	0,57616	133,6	1386
37°8	0,54932	130,8	1356	40°2	0,56894	132	1368
42°6	0,54932	130,8	1356	45	0,56466	131	1358
47°6	0,54523	129,8	1346	49°8	0,55762	129,3	1341
54°	0,53696	127,8	1325	55°	0,54523	126,5	1311
60°	0,52794	125,7	1303	61°4	0,53716	124,6	1292

$C_D^0 = 0,00839 \quad x_D^0 = 0,000810$ $1 = 0,5025$				$C_D^0 = 0,01064 \quad x_D^0 = 0,00103$ $1 = 0,414$			
θ en °C	D	ϵ_c	ϵ_x	θ en °C	D	ϵ_c	ϵ_x
20°6	0,57616	136,7	1416	22°2	0,60362	137	1416
26°6	0,56894	134,9	1398	28°9	0,59282	134,6	1390
31°2	0,56324	133,6	1384	35°6	0,59282	134,6	1390
35°6	0,55762	132,3	1370	39°2	0,58526	132,9	1372
40°2	0,55623	131,9	1367	44°2	0,57637	130,8	1352
45°4	0,54118	128,4	1330	49°8	0,56765	128,9	1331
48°8	0,53850	127,7	1323	55°	0,55630	126,3	1305
55°6	0,52924	125,5	1300	60°4	0,54797	124,4	1285
61°	0,52146	123,7	1281				

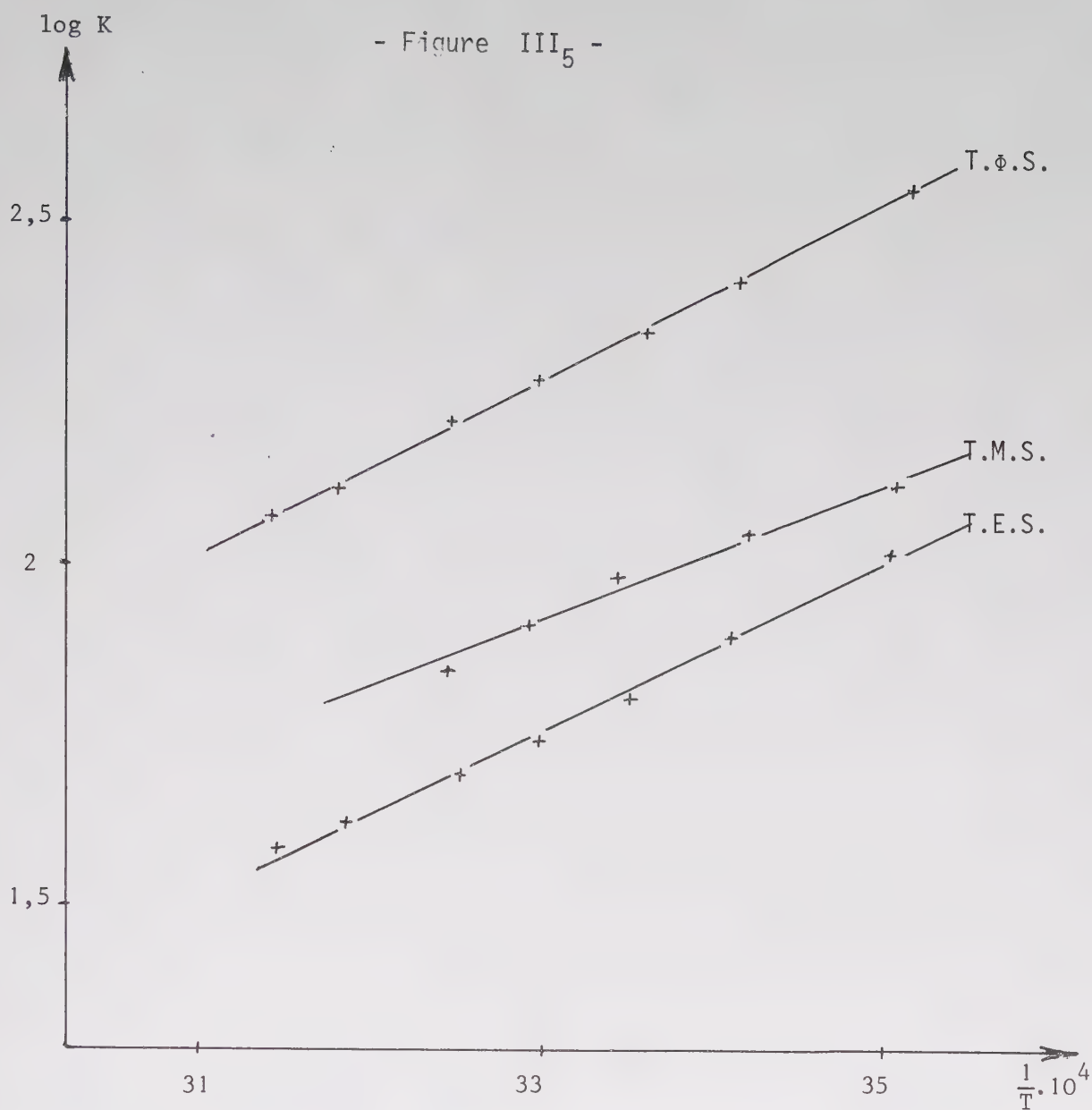
Tableaux II₁ (suite)

$C_D^0 = 0,0199 \quad x_D^0 = 0,00192$ $1 = 0,223$				$C_D^0 = 0,03013 \quad x_D^0 = 0,00291$ $1 = 0,153$			
θ en °C	D	ϵ_c	ϵ_x	θ en °C	D	ϵ_c	ϵ_x
21°8	0,58017	130,7	1355	25°4	0,57707	125,2	1296
27°4	0,57723	130,1	1348	31°2	0,57707	125,2	1296
32°1	0,57577	129,7	1345	33°8	0,58002	125,6	1303
36°2	0,56855	128,1	1328	35°8	0,57707	125,2	1296
40°4	0,56144	126,5	1311	38°8	0,57560	124,9	1293
45°6	0,55653	125,4	1300	40°2	0,56402	122,3	1267
49°8	0,55030	124	1285	43°4	0,56259	122	1264
52°4	0,54756	123,4	1279	49°8	0,56259	122	1264
56°	0,54484	122,8	1273	53°2	0,56117	121,7	1260
62°	0,53148	119,8	1241	55°	0,54446	118,1	1223
				56°2	0,55274	119,9	1241
				61°	0,54174	117,5	1217
				62°2	0,54310	117,8	1220

$C_D^0 = 0,0374 \quad x_D^0 = 0,00362$ $1 = 0,1$				$C_D^0 = 0,0513 \quad x_D^0 = 0,00496$ $1 = 0,1$			
θ en °C	D	ϵ_c	ϵ_x	θ en °C	D	ϵ_c	ϵ_x
16°8	0,45986	122,9	1270	27°5	0,61933	120,7	1249
36°2	0,46326	123,9	1280	36°8	0,61617	120,1	1242
46°6	0,45649	122,1	1261	45°4	0,60325	117,6	1216
59°8	0,44218	118,2	1222	56°2	0,60325	117,6	1216
				63°	0,58621	114,3	1182

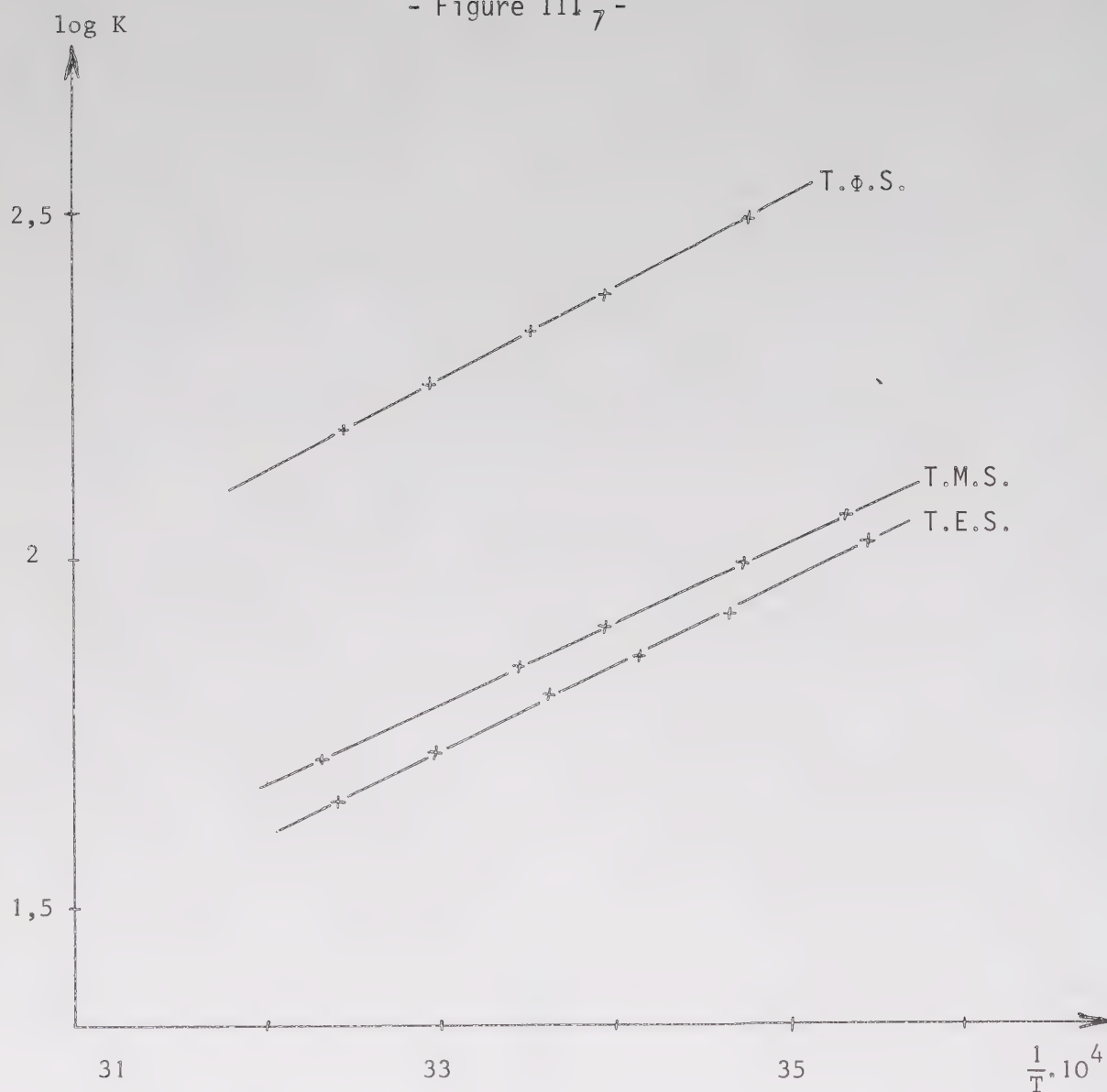
Tableau III₄

Accepteurs	T. M. S.		T. E. S.		T. Φ. S.	
	t en 0°C	K _x	t en 0°C	K _x	t en 0°C	K _x
Pyridine	11°8	128	12°2	102	11°2	356,6
	19°2	110	20	77,7	19°6	259,9
	26	96,2	25°4	63,2	24°4	220
	30°8	80,6	30°2	54,6	30°	188,2
	35°4	68,6	34°6	48,7	35°	161,7
			41°	42	41°6	129,4
			45°	38	45°4	117,5
Quinoléine	10°2	114,3	9°2	105,5	14°8	306,2
	15°	97,5	15°6	82,7	21°6	238,7
	21°4	78,9	20°	72	25°4	213,7
	26°	69,2	24°6	63	30°8	179,3
	36°6	51,3	30°4	53	35°4	153,9
			36°2	44,7		



Variations de $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les
complexes silanols-pyridine

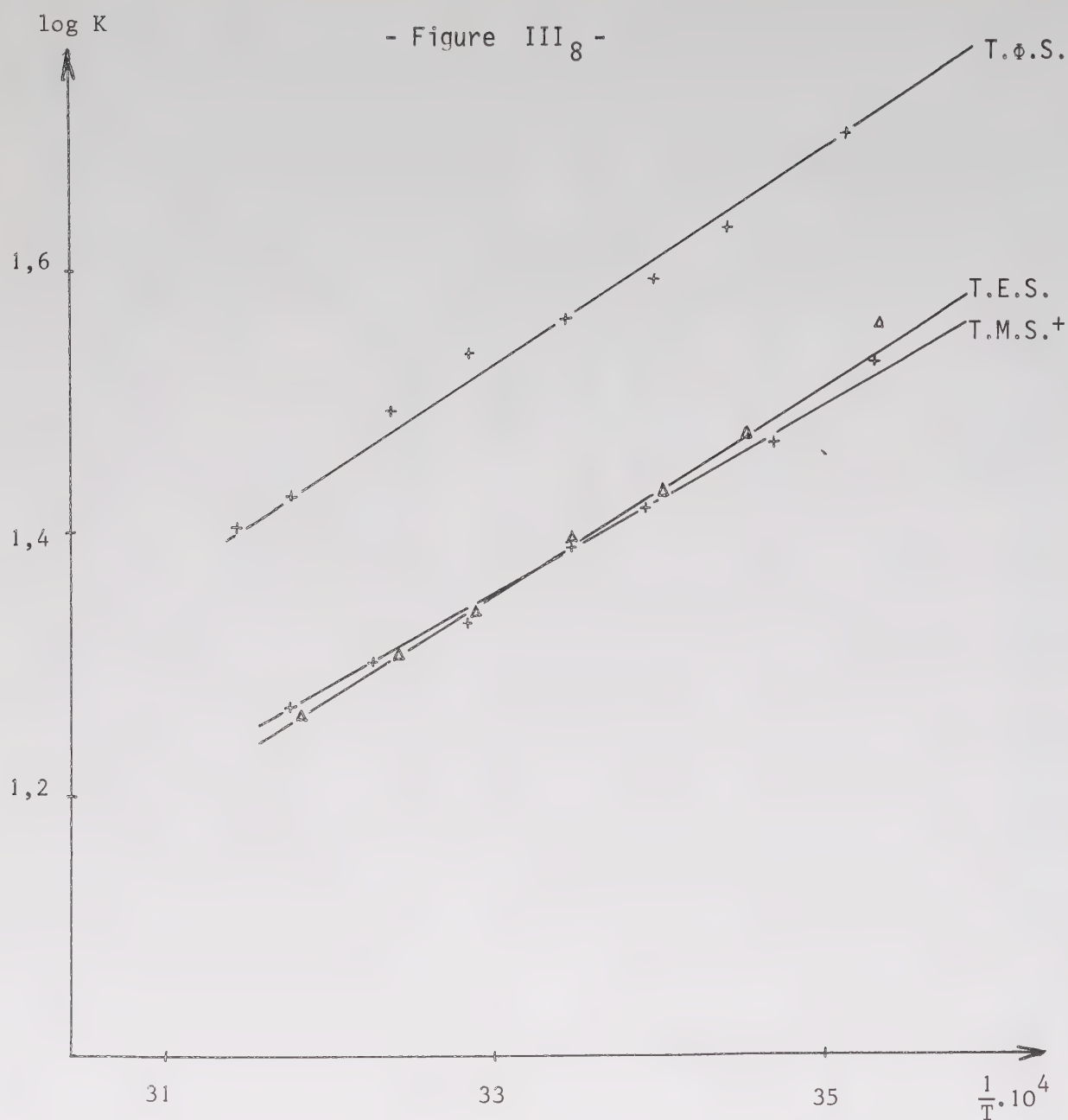
- Figure III₇ -



Variations de $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les complexes
silanols-quinoléine.

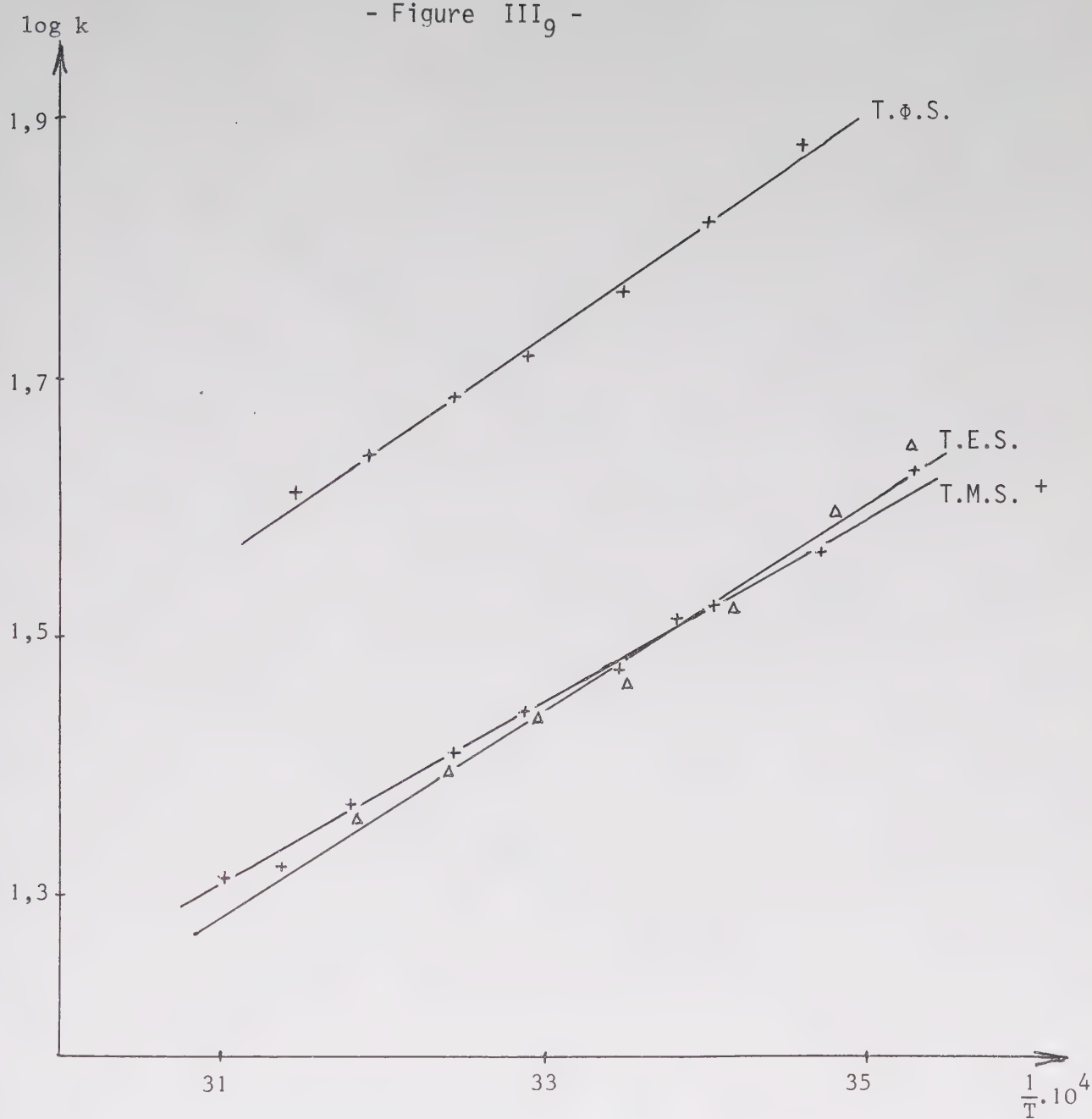
Tableau III₅

Accepteurs	T. M. S.		T. E. S.		T. Φ. S.	
	t en 0°C	K _x	t en 0°C	K _x	t en 0°C	K _x
Acétone	10°	33,8	9°8	36,2	11°4	50,7
	15°	29,6	16°4	29,6	17°4	43,3
	21°6	26,2	20°8	26,9	21°3	39,4
	25°6	24,4	25°6	24,8	26°	36,8
	31°4	21,4	31°	21,7	31°2	34,2
	36°8	19,9	35°4	20,3	35°8	31,2
	41°8	18,4	41°2	18,2	41°8	26,8
Cyclohexanone	10°2	42,9	10°4	44,8	16°	77
	15°	37,1	14°4	39,8	21°	66,8
	20°8	33,6	19°6	33,5	25°6	58,9
	22°6	32,8	25°4	29,1	31°	52,5
	26°	30	30°4	27,4	35°4	48,7
	31°2	27,7	35°6	25	40°4	43,9
	35°4	25,8	41°	22,9	45°	41,6
	41°6	23,5				
	45°8	20,9				
	49°5	20,5				



Variations de $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les complexes
silanols - acétone

- Figure III₉ -



Variations de $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les complexes
silanols - cyclohexanone

A P P E N D I C E IV

CALCUL D'ERREURS -

Les enthalpies de complexation et d'association ΔH° sont calculées à partir des résultats expérimentaux.

Dans l'intervalle T_{Max} et T_{Min} , une relation linéaire relie $\text{Log } K_x$ et $\frac{1}{T}$.

$$f(T) = \text{Log } K_x = a + b \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1)$$

à partir des tableaux des résultats :

i	$[\text{Log } K_x]_i^{\text{exp}}$	$(1/T)_i$
1		
⋮		
n		

nous déterminons, par la méthode des moindres carrés, les coefficients a et b de la relation (1).

$$F = \sum_{i=1}^n \left[(\text{Log } K_x)_i^{\text{calc}} - (\text{Log } K_x)_i^{\text{exp}} \right]^2 = \text{Minimum} \quad (2)$$

Les équations normales $\frac{\delta F}{\delta a} = 0$ et $\frac{\delta F}{\delta b} = 0$ donnent les coefficients a et b.

$$\sum_{i=1}^n (\text{Log } K_x)_i^{\text{exp}} = na + b \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} (\log K_x)_{i}^{\text{exp}} = a \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} + b \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i}\right)^2 \quad (4)$$

Le coefficient b est directement lié à l'enthalpie ΔH°

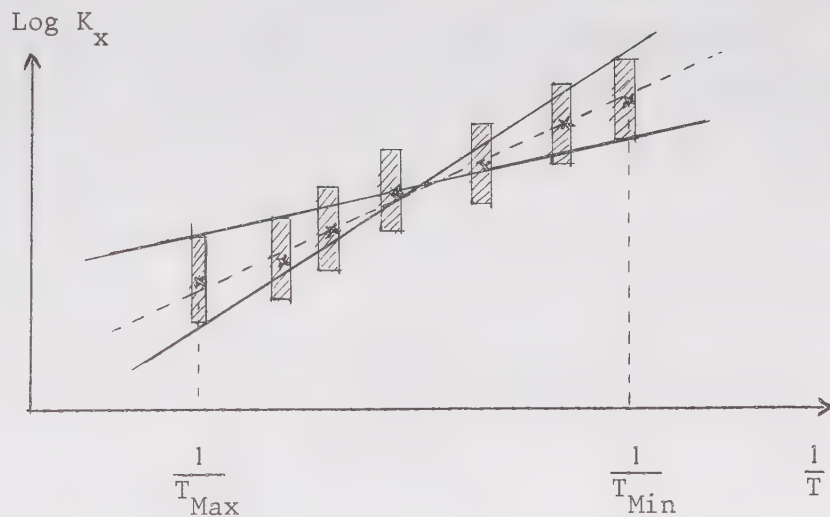
$$b = - \frac{\Delta H}{R} \quad (5)$$

Un calcul d'erreurs que nous ne développerons pas, a montré que :

$$\frac{\Delta K_x}{K_x} \approx \frac{8}{100}$$

Nous calculons les erreurs qu'il en résulte alors sur les grandeurs thermodynamiques ΔH° , ΔG_{30}° et ΔS_{30}° .

L'erreur sur l'enthalpie est déterminée à partir des valeurs de $\log K_x$ aux températures limites T_{Max} et T_{Min} comme il est indiqué sur le schéma ci-dessous :



Nous trouvons
$$\frac{\Delta(\Delta H^\circ)}{\Delta H^\circ} \approx 23\%$$

$$\Delta G = - RT \log K$$

$$\frac{\delta(\Delta G)}{\Delta G} = \frac{\delta T}{T} + \frac{\delta(\log K)}{\log K} = \frac{\delta T}{T} + \frac{\Delta K}{K \cdot \log K}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\frac{\delta(\Delta S)}{\Delta S} = \frac{\delta(\Delta H - \Delta G)}{\Delta H - \Delta G} + \frac{\delta T}{T} = \frac{\delta(\Delta H)}{\Delta H - \Delta G} - \frac{\delta(\Delta G)}{\Delta H - \Delta G} + \frac{\delta T}{T}$$

$$\frac{\Delta(\Delta S)}{\Delta S} = \frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H - \Delta G} + \frac{\Delta(\Delta G)}{\Delta H - \Delta G} + \frac{\Delta T}{T}$$

pour $\frac{\Delta T}{T} \approx \frac{0,5}{100}$ et $T = 300^\circ\text{K}$, nous obtenons

$$\frac{\Delta(\Delta G_{30}^\circ)}{\Delta G_{30}^\circ} \approx 3\% \quad \text{et} \quad \frac{\Delta(\Delta S_{30}^\circ)}{\Delta S_{30}^\circ} \approx 48\%$$

En résonance magnétique nucléaire, le pic de la bande OH dans les complexes est large, l'évaluation du déplacement chimique δ n'est pas précise, ce qui entraîne une erreur plus importante sur K. Il s'est révélé illusoire de chiffrer cette erreur, car les solutions en donneur ne sont pas sous forme monomère.

De toute façon la R.M.N. est une méthode moins précise que l'infra-rouge pour la détermination des constantes d'équilibre.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - ABRAGAM A. Les principes du magnétisme nucléaire.
Presses universitaires de France (1961)
- 2 - ALLRED, ROCHOW et STONE
J. Inorg. et nucl. chem. 2 , p 416, (1956)
- 3 - ALMENNINGEN A. BASTIANSEN O, EWING V, HEDBERG K,
TRAETTEBERG M.
Acta chem. Scand . 17 , p 2455 , (1963) .
- 4 - ANDREW ER. N.M.R.
Cambridge Monographs in Physics .
- 5 - ARNAUD P.
Bull. Soc. chim. p 1037 (1961) .
- 6 - ARNOLD J.T et PACKARD M.
J.chem. phys. 19 , p 1608 , (1951) .
- 7 - BADGER RM.
J. chem . Phys. 8 , p 288 , (1940) .
- 8 - BADGER R.M. et BAUER SH .
J. chem . phys. 5 p 839 , (1937) .
- 8a - BADGER RM. et ZUMWALT LR.
J. chem . phys. 6 , p 711 (1938) .

- 9 - BATUEV , SHOSTOKO VSKII, BELAYEV, MATVEEVA et DUBROVA.
Dokl. Akad. Nank. S.S.S.R. 95 , p 531 (1954) .
Chem. Abstr. 49 , p 6089 (1955) .
- 10 - BECKER E.D .
Spectrochimica acta 17 , p 436 , (1961) .
- 11 - BELLON L.
Thèse Bordeaux . (1960) .
- 12 - BENESI H.A et HILDEBRAND J.H.
J. amer. chem. soc. 71 , p 2703 (1949) .
- 13 - BERNAL J.O et FOWLER RM .
J. chem. Phys 1 , p 515 , (1933) .
- 14 - BIAIS J. LEMANCEAU B et LUSSAN C.
J. chim. phys. 64 n° 6 p 1019 (1967) .
- 15 - BIAIS J.
Thèse Bordeaux . (1968) .
- 16 - BONO D.
Thèse Paris (1956) .
- 17 - BRUN B.
Thèse Montpellier (1967) .
- 18 - BRUN B et SALVINIEN J.
J. de chimie phys 64 n° 9 , p 1319 (1967) .
- 19 - BRUN B, GAUFRES R, ROUVIERE J et SALVINIEN J .
R.C. acad. sc. Paris t 260 , p 3943 - 45 , (1965) .
- 20 - BRUN B, GAUFRES R , ROUVIERE J et SALVINIEN J.
C.R. acad. sc. Paris . t . 260, p. 3636 - 38 (1965)
- 21 - BURAWAY A. , Cf. Hydrogen Bonding
Pergamon Press, p. 259 (1959)
- 22 - BURGER H. Spectrochimica Acta,
Vol. 24 A, p. 2015-22 (1968)

- 23 - BURGER H., GOËTZE V. et SAWODNY W.
Spectrochim Acta, 24 A, p. 2003-2013 (1968)
- 24 - BURKHARD D.G. et DENNISON D.M.
Phys. Rev. 84, p. 408-17 (1951)
- 25 - CABANA A. et SANDORFY G.
Spectrochimica Acta 16, p. 335 (1960)
- 25a - CALAS R.
Le Silicium et ses combinaisons, Traité de chimie minérale
PASCAL, Tome VIII (1965)
- 26 - CHENON M.T., BOUQUANT J. et LUMBROSO-BADER N.
J. Chim. Phys. sous presse.
- 27 - CHONOWSKI J. et CHRZCZONOWICZ S.
Bulletin de l'Acad. Polonaise des Sciences, Vol. XIII n° 3.
- 28 - COBURN W.C. et GRIMWALD E.
J. Amer. Chem. Soc. 80, p. 1318 (1958)
- 29 - COGGESHALL N.D. et SAIER E.L.
J. Amer. Chem. Soc. 73, p. 5414, (1951)
- 30 - COLE R.
J. Opt. Soc. 41, p. 38 (1951)
- 31 - COLTHUP, DALY, WIBERLEY
Introduction to infrared and raman spectroscopy (1964)
- 32 - CRAWFORD J.R., GILBY A.C., CLIFFORD A.A., et FUJIIYAMA.
Pure and applied chemistry 18, n° 3 p. 373 (1969)
- 33 - DAVIS Jr J.C., PITZER K.S. et RAO G.N.
J. Phys. Chem. 64, 1744, (1960)
- 34 - DIGIORGIO P.A., STRONG W.A., SOMMER L.H. et WHITMORE F.C.
J. Amer. Chem. Soc. 68, p. 1380 (1946)
- 35 - DOS SANTOS J.
Thèse B ordeaux (1969)
- 36 - DOS SANTOS J., PINEAU P. et JOSIEN M.L.
J. Chim. Phys. 62, p. 628 (1965)
- 37 - DUFFAUT N., CALAS R. et MACE S.C.
Bulletin de la Société Chimique de France, p. 1971 (1959)

- 38 - DURIG J.R. , CRAVEN S.M et BRAGIN J.J.
département of chemistry
University of south Carolina - Columbia Xeme congrès Européen de
spectroscopie mol. Liège (1969) .
- 39 - EABORN . Organosilican compounds - Butterworths SC.
Publications London p 250 (1960) .
- 40 - EMSLIE PH. FOSTER R. FYFE CA et HOSMAN I.
Tetrahedron 21 , p 2843 (1965) .
- 41- ESCOUFFIER Y.
Doctorat de spécialité mathématiques . Montpellier (1966) .
- 42 - FELGETT J.
J. phys . radium 19 p 187 - 237 (1958) .
- 43 - FINCH JN et LIPPINCOTT ER .
J. phys. chem. 24 p. 900 - 909 (1956).
- 44 - FINCH JN et LIPPINCOTT ER .
J. phys chem . 61 , p 894 , (1957) .
- 45 - FISHMAN E et DRICKAMER HG .
J. chem . phys. 24 p (548 - 53 - (1956) .
- 46 - FLEURY G .
Thèse doctorat d'Etat Montpellier (à paraître) .
- 47 - FLEURY G et TABACIK V .
Communication privée (1969) .
- 47 a - FLORY PJ . Principle of polymer chemistry Cornell university
Press ithaca New - York (1953) .
- 47 b - FOREL MT .
Communication privée (1970) .
- 48 - FOSTER R et FYFE CA .
Trans. Faraday soc 61 , p 1626 (1965) .

- 49 - FOSTER R et HORMAN I
J. chem .soc. sectB p 1049 (1966) .
- 50 - FOX JJ et MARTIN AE .
Proc. roy . soc. 162 A , p 419, (1937) .
- 51 - FRATIELLO et LUONG O
J. chem . soc. 20 p 3072 (1963) .
- 52 - FREYMAN N M.
Compte rendu 195 , 39 (1932) .
- 53 - FREYMAN N et SOUTIF M . Spectroscopie hertzienne appliquée à la
Chimie (1960) .
- 54 - GARITO AF et WAYLAND BB .
J. phys . chim. 71 (12) 4062 - 5 (1967)
- 55 - GERHARD JL. et DENNIS ON DM.
Phys .rev. 43 , 197 , (1933) .
- 56 - G OUBEAU J et REYHING .
Schwingungspcktren und stuktur einiger thiocyanates de Silicium.
- 57 - G OUBEAU J , SIEBERT H .et WINTERWERB M .
Z. anorg. allgem.chem. 259 , 240 , (1949)p
- 58 - G OUBEAU J et SOMMER H.
Z. anorg.allgem. chem. 289 , 1 (1957)
- 59 - GRIVET P . La résonance magnétique nucléaire CNRS.
- 60 - GRUBB WT .
J. am. chem. soc. 76 , p 3408 (1954) .
- 61 - GUTOWSKY HS, Mc CALL SW et SLICHTER CP .
J. chem. phys. 21 , 279 , (1953) .
- 62 - GUTOWSKY HS et SAIKA A .
J. chem. phys. 21 , 1689 (1963) .

- 63 - HADNI A .
Thèse Paris (1955) .
- 64 - HADZI D .
Editor hydrogen bonding pergaman press p 359 (1959) .
- 65 - HANNA MW et ASHBAUG H AL .
J. phys . chem. 68 , p 811 (1964) .
- 66 - HERZBERG G . Infrared and raman spectra of polyatomic molecules.
D. Van Nostrand co , inc , New - York (1945) .
- 67 - HOFFMANN EG .
Z. phys . chem. B. 53 , 179 (1943) .
- 68 - HORAK M , MORAVEC J et PLIVA J .
Spectrochimica acta 21 , 919 , (1965) .
- 69 - HORAK M et PLIVA J .
Spectrochimica acta 21 , 911 , (1965) .
- 70 - HUG UES RH , MARTIN RJ et COGGESHALL ND .
J. chem. phys. 24 , 489 (1956) .
- 71 - HUONG PV et LASCOMBE J .
CR 260 , 6572 (1965) .
- 72 - HUONG PV et LASCOMBE J .
J. chim. phys. Tome 63 n° 6 , 892 (1966).
- 73 - HUONG PV , LASCOMBE J et JOSIEN ML .
CR 259 , 4244 , (1964) .
- 74 - HUYSKENS P , HENRY R et GILLEROT G .
Bull.soc. chim. 720 (1962 p .
- 75 - IVASH EV et DENNISON DM .
J. chem . phys . 21 , 1804 - 1816 (1953) .
- 76 - JACKMAN LM .
Applications of NMR in organic chemistry Pergamon Press .

- 77 - JOSIEN ML .
Congrès européen de spectroscopie moléculaire Amsterdam (1961) .
- 78 - JOSIEN ML et FUSON N .
J . chem . phys . 22 p 1169 (1954) .
- 79 - KASAI RH et MYERS RS .
J . chem phys . 30 , 1096 (1959) .
- 80 - KEMPTER H et MECKE R .
Z . phys . chem . B 46 , 229 (1940) .
- 81 - KIMURA K et KUBO M .
J . chem phys . 30 , 151 , (1959) .
- 82 - KRESTCHMER CB et WIEBE R .
J . amer . chem . soc . 76 , 2579 , (1954) .
- 83 - KREUZER J et MECKE R .
Z . phys chem B 49 , 309 , (1941) .
- 84 - KRIEG SMANN H .
Z . anorg . allgem . chem . 294 , 113 (1958) .
- 85 - KRIEG SMANN H .
Z . elektrochem 61 , 1088 , (1957) .
- 86 - KUHN LP et BOWMAN RE .
Spectrochimica acta 17 , 650 , (1961) .
- 87 - LASCOMBE J .
Thèse Bordeaux (1960) .
- 88 - LAZAREV AN , POIKER et TENISHEVA .
Dokl ; akad , nauk . S.S.S.R. 175 (6) 1322 - 4 (1967) .
- 89 - LEMANCEAU B , LUSSAN C , SOUTY N et BIAIS J .
J . chim . phys . 61 , 195 , (1964) .
- 90 - LICHT K et KRIEG SMANN H .
Z . anorg . allgem . chem . 323 - 239 - 51 (1963)

- 91 - LIDDEL V .
J. chem . phys . 25 , 173 , (1956) .
- 92 - LIDDEL V et BECKER ED .
Spectrochimica acta 10 , 70 , (1957) .
- 93 - LINDHEIMER M .
Thèse doctorat de spécialité , Montpellier (1969) .
- 94 - LINDHEIMER M , ROUVIERE J, MONNIER A et SALVINIEN J.
C.R acad. Sciences Paris , 269 p 364 -67 (1969) .
- 95 - LINDHEIMER M , ROUVIERE J , MONNIER A et SALVINIEN J .
C.R acad . Sc . 269 p 401 - 404 - (1969) .
- 96 - LIPPINCOTT ER et SCHROEDER R .
J. chem . phys . 23 , 1099 , (1955) .
- 97 - LUSSAN C .
J. chim . phys. 60 , 1100 (1963) .
- 98 - Mac CALL et DOUGLAS .
J. phys . chem . 69 n° 6 2001 - 11 (1965) .
- 99 - Mac CONNELL H.
J. chem. phys. 28 , 430, (1958).
- 100 - MARGOTTIN MACLOU M .
J. de phys et le radium 21 - 634 (1960) .
- 101 - MASSCHELEIN W .
Spectrochimica acta 18 , 1557 , (1962) .
- 102- MATHUR R , BECKER ED, BRADLAY RD et LINIC ;
J. de phys . chem . 67 , p 2190 , (1963) .
- 103 - MAVEL G .
J. phys; rad . 20 , 834 (1959) .
- 104- MAVEL G .
Thèse Paris (1961) .

- 105 - MECKE R .
Disc . faraday .soc. 9 161 (1950).
- 106 - MOHR SC , WILK WD et BARROW G M .
J. amer. chem . soc. 87 n° 4 p 3048 (1965).
- 107 - NAKANO M , NAKANO MI et HIGUCHI T. .
J. phys . chem . 74 p 2954 (1967).
- 108 - NEEL J , PINEAU P et QUIVORON C .
J. chim . phys. 41 (1965).
- 109 - OKI M et IWAMURA H .
Bull. chem . soc . Japan 32 , 950 , (1959) .
- 110 - PATTERSON LK et HAMMAKER RH
Spectrochim . acta 23 A 2333 (1967).
- 111 - PEOPLE JA , BERNSTEIN WG et SCHNEIDER HJ .
High resolution NMR , Mac graw Hill Book Company .
- 112 - PINEAU P .
Thèse Bordeaux (1961).
- 113 - PRIG OG INE J .
Académie royale de Belgique mémoires Sciences 20 (1943) .
- 114 - ROBAUX et ROIZEN - DOSSIER .
Calcul numérique du produit de convolution optica acta 16 , 3 , 279
(1969 0) .
- 115 - ROBERTS JD .
NMR applications to organic chemistry Mac G raw Hill .
- 116 - ROSS SD et LABELS MM .
J . am . chem. soc. 79 p 76 (1957) .
- 117 - ROUVIERE J et SALVINIEN J .
J. chim . phys . 66 (1) p 149 - 54 (1969) .
- 118 - ROUVIERE J , MONNIER A et SALVINIEN J .
C.R. 267 , 1635 - 38 (1968).

- 119 - ROUVIERE J et SALVINIEN J .
C. R. acad. sc. Paris t 265 , p 949 - 52 (1967) .
- 120 - RYSKIN et VORARKOV . Chem. Abstr 51 12660 (1957)
Zhur . fiz . khim . 30 , 2275 , (1956) ,
- 121 - SALVINIEN J et BRUN B .
J. de chimie phys. n° 10 p 1388 (1966) .
- 122 - SANDORFY G .
J. chem . soc. Japan 81 , 1042 (1960) .
- 123 - SAUER .
J. am. chem. soc. 66 1707(1944) .
- 124 - SAUMAGNE P .
Thèse Bordeaux (1961) .
- 125 - SCHROEDER R et LIPPINCOTT ER .
J. de phys. chem. 61 , 921 , (1957) .
- 126 - SCOTT C MORR , WILLIAM D . WILK et GORDON M. BARROW .
J. A. C. S 87 p 3048 - 51 (1965) .
- 127 - SESHADRI KS et JONES RN .
Spectrochimica acta 19 , 1013 - 85 (1963) .
- 128 - SETH PAUL WA .
J. mol . structure 3 , 403 - 417 (1969) .
- 129 - SHIMANOUCI T .
Pure . appl. chem 7 , 131 , (1963) .
- 130 - SHIMANOUCI T .
V th international congress of molecular spectroscopy. Tokyo (1963)
- 131 - SHIMIZU K et MURATA H .
Bull. chem. soc. Japan 32 , 46 , (1959) .
- 132 - SHIMIZU K et MURATA H .
J. molecular spectroscopy 4 , 201 - 213 (1960) .

- 133 - SHISHKIN NI et NOVAK II .
Zhur . tekhn . fiz 23 , 1485 - 1501 (1953) .
- 134 - SHISHKINA LN et BEREZIN IV .
Zh .fiz . klim 40 (11) 2896 - 8 (1966) .
- 135 - SMITH AL .
Spectro.acta 16 p 87 - 105 (1960) .
- 136 - SMITH FA et CREITZ EC .
J . Res . nation bur stand . 46 , 145 (1951)0
- 137 - SOKOLOV ND .
Doklady .akad.nank .S.S.S.R 58 , 611 (1947) .
- 138 - SOMMER LH , PIETRUZA EW et WHITMORE FC .
J . am . chem . soc . 68 , 2282 (1946) .
- 139 - STAVELEY AK et TAYLOR PF .
J . chem . soc . 200 (1956) .
- 140 - TANAKA C .
J .chem.soc .Japan 81 , 1042 (1960) .
- 141 - TANAKA C .
J . chem.soc . Japan 83 , 398 , (1962) .
- 142 - TANAKA C , KURATANI K et MIZUSHIMA S .
Spectrochimica acta 9 p 265 - 269 (1957) .
- 143 - TOYODA K , IKENOUE T , ISOBE T .
J . chem . phys . 28 , 356 , (1958) .
- 144 - VILLEPIN J , SAUMAGNE P et JOSIEN ML .
C.R . acad . sci . 259 , 365 , (1964) .
- 145 - WALRAFEN GE .
J . chem.phys .36 (4)p 1035 - 42 (1962) .
- 146 - WALRAFEN GE .
J . chem phys . 47 (1) p 114 - 126 (1967) .

- 147 - WEST R.
J. Amer. Chem. Soc. 81, 1614 (1959)
- 148 - WEST R. et BANEY RH.
J.A.C.S. 81, 6145 (1959)
- 149 - WEST R. et BANEY RH.
Abstracts of papers , 133e Meeting of American Chemical
Society (April 1968)
- 150 - WEST R. et KRAIHANZEL C.
J. Amer. Chem. Soc. 83 p 765 (1961)
- 151 - WEST R. , WHATLEY LS. et LAKE KJ.
J.Amer. Chem. Soc. 83 p 761 (1961)
- 152 - WILMSHURST JK. et BERNSTEIN HJ.
Canad. J. Chem. 35 p 1183 (1957)
- 153 - WILSON EB. , DECIUS JC. et CROSS PC.
Molecular Vibrations The Theory of Infrared and Raman
vibrational spectra Mc. Graw Hill Book company Inc.
New York Toronto London (1955)

*Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le*

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences.*

